Digitized by the Internet Archive
in 2018 with funding from
Wellcome Library

https://archive.org/details/b29327350_0001

Handbuch

der

analytischen Chemie

von

Heinrich Rose.

ERSTER BAND.

Die Lehre von den qualitativen chemisch-analytischen Untersuchungen.

Dritte Auflage.

Berlin, 1833.

Bei Ernst Siegfried Mittler.

WELLCOME
HISTORICAL
MEDICAL
LIBRARY

Vorrede zur ersten Auflage.

Die Forderungen, welche man an ein Handbuch der analytischen Chemie machen kann, sind so verschiedenartig, dafs es mir bei einer Ausarbeitung desselben schwer schien, allen zu entsprechen. Ich machte es mir daher nur zum Hauptzweck, das Werk so auszuarbeiten, dafs es denen, welche hinreichende Kenntnisse in der Chemie besitzen, als Leitfaden bei chemisch-analytischen Untersuchungen dienen kann.

Die erste Abtheilung enthält eine Anleitung zu qualitativen chemischen Untersuchungen. Ich habe darin nur von der Auffindung der häufiger vorkommenden Substanzen geredet, nicht nur, weil diese von gröfserem Interesse sind, als die seltenen, sondern vorzüglich, weil

die Beschreibungen des Ganges der Untersuchungen würden zu undeutlich geworden sein, wenn man hätte annehmen wollen, dafs in den zu untersuchenden Verbindungen alle mögliche Bestandtheile enthalten sein können. Da von den seltener vorkommenden Substanzen das Verhalten gegen Reagentien in den Lehrbüchern der Chemie, namentlich in dem von Berzelius, angegeben ist, so wird jeder, der schon in den qualitativen Untersuchungen der häufiger vorkommenden Substanzen hinlänglich geübt ist, auch die seltenen ohne Schwierigkeit auffinden können, wenn er seine Untersuchung darauf richtet.

Die zweite Abtheilung enthält eine Anleitung zu quantitativen Analysen. Jeder der einfachen Stoffe, Sauerstoff ausgenommen, bildet darin einen eigenen Abschnitt. In jedem derselben ist zuerst die quantitative Bestimmung des einfachen Stoffes und die seiner Verbindungen mit Sauerstoff beschrieben worden; darauf folgt die Trennung des Stoffes oder der Sauerstoffverbindungen desselben von denen, die in allen vorhergehenden Abschnitten abgehandelt worden sind. Den Anfang machen die einfachen Körper, welche, mit Sauerstoff verbunden, Basen bilden; nach diesen folgen dann die, welche in ihren Verbindungen saure

Eigenschaften zeigen. Diese Anordnung schien mir am zweckmäfsigsten, damit man ohne grofse Schwierigkeiten schnell den Gang der Untersuchung finden kann, den man bei einer vorkommenden quantitativen Analyse zu wählen hat. Nur an wenigen Stellen bin ich, um Wiederholungen zu vermeiden, von dieser Einrichtung abgewichen. Durch diese Anordnung ist es möglich gewesen, die Untersuchungen der in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Substanzen beim Kiesel anzuführen, die aller einfachen und zusammengesetzten, künstlichen oder in der Natur vorkommenden, Schwefelverbindungen beim Schwefel, und die fast aller Gasarten beim Wasserstoff abzuhandeln. Um das Nachschlagen noch mehr zu erleichtern, ist dem Werke ein Register zugefügt worden.

Die Beschreibung der praktischen Handgriffe, welche bei analytischen Untersuchungen angewandt werden, ist fast gänzlich übergangen worden. Die Einführung der meisten dieser Handgriffe und die wichtigsten Verbesserungen derselben verdankt man Berzelius, welcher sie in dem vierten Theile seines Lehrbuches der Chemie, mit dessen Uebersetzung Herr Professor Wöhler jetzt beschäftigt ist, ausführlich beschrieben hat. Es schien mir

daher unnöthig, sie in diesem Handbuche aufzuführen. Nur an einigen Stellen sind durch Holzschnitte einige Apparate abgebildet worden, welche bei quantitativen Analysen angewandt werden.

Die chemische Nomenclatur ist ganz dieselbe, deren sich Berzelius in seinem Lehrbuche der Chemie bedient.

Berlin, im August 1829.

Vorrede zur zweiten und dritten Auflage.

Schon während der Ausarbeitung der ersten Auflage dieses Werkes fühlte ich, dafs die erste Abtheilung desselben zu unvollständig gegen die zweite sei. Bei der zweiten Auflage ist daher die Lehre von den qualitativen chemisch-analytischen Untersuchungen vollständiger als früher abgehandelt worden. Sie bildet den ersten Theil dieser Auflage. Der zweite Theil enthält die Lehre von den quantitativen chemisch-analytischen Untersuchungen.

Das Werk ist in der dritten Auflage nur an wenigen Stellen wesentlich verändert worden.

Berlin, im März 1831 u. im Februar 1833.

Inhalt.

Erste Abtheilung.

Verhalten der einfachen Substanzen und ihrer einfachen Verbindungen gegen Reagentien.

Seite.

I. Basen.

1. Kali . . . . . 4.
2. Natron . . . . . 10.
3. Lithion . . . . . 13.
4. Ammoniak . . . . . 17.
5. Baryterde . . . . . 21.
6. Strontianerde . . . . . 26.
7. Kalkerde . . . . . 30.
8. Talkerde . . . . . 35.
9. Thonerde . . . . . 40.
10. Beryllerde . . . . . 44.
11. Thorerde . . . . . 47.
12. Yttererde . . . . . 49.
13. Ceroxyde.
    a. Ceroxydul . . . . . 51.
    b. Ceroxyd . . . . . 54.
14. Zirconerde . . . . . 54.
15. Manganoxyde.
    a. Manganoxydul . . . . . 56.
    b. Manganoxyd . . . . . 61.
    c. Mangansuperoxyd . . . . . 63.
16. Zinkoxyd . . . . . 64.
17. Kobaltoxyde.
    a. Kobaltoxyd . . . . . 68.
    b. Kobaltsuperoxyd . . . . . 71.
18. Nickeloxyde.
    a. Nickeloxyd . . . . . 72.
    b. Nickelsuperoxyd . . . . . 74.

Seite.

19. Eisenoxyde.
    a. Eisenoxydul . . . . . 75.
    b. Eisenoxyd . . . . . 78.
20. Cadmiumoxyd . . . . . 81.
21. Bleioxyde.
    a. Bleioxyd . . . . . 84.
    b. Rothes Bleisuperoxyd . . . . . 88.
    c. Braunes Bleisuperoxyd . . . . . 89.
22. Wismuthoxyd . . . . . 89.
23. Uranoxyde.
    a. Uranoxydul . . . . . 92.
    b. Uranoxyd . . . . . 94.
24. Kupferoxyde.
    a. Kupferoxydul . . . . . 97.
    b. Kupferoxyd . . . . . 100.
25. Silberoxyd . . . . . 109.
26. Quecksilberoxyde.
    a. Quecksilberoxydul . . . . . 113.
    b. Quecksilberoxyd . . . . . 117.
27. Platinoxyde.
    a. Platinoxydul . . . . . 127.
    b. Platinoxyd . . . . . 130.
28. Palladiumoxyde.
    a. Palladiumoxydul . . . . . 134.
    b. Palladiumoxyd . . . . . 137.
29. Rhodiumoxyde.
    a. Rhodiumoxydul . . . . . 138.
    b. Rhodiumoxyd . . . . . 138.
30. Iridiumoxyde.
    a. Iridiumoxydul . . . . . 141.
    b. Iridiumsesquioxydul . . . . . 141.
    c. Iridiumoxyd . . . . . 142.
    d. Iridiumsesquioxyd . . . . . 146.
31. Osmiumoxyde.
    a. Osmiumoxydul . . . . . 147.
    b. Osmiumsesquioxydul . . . . . 147.
    c. Osmiumoxyd . . . . . 148.
    d. Osmiumbioxyd . . . . . 150.
32. Goldoxyde.
    a. Goldoxydul . . . . . 151.
    b. Goldoxyd . . . . . 151.
33. Zinnoxyde.
    a. Zinnoxydul . . . . . 153.

Seite.

b. Zinnoxyd . . . . . 156.
34. Antimonoxyd . . . . . 159.
35. Molybdänoxyde.
a. Molybdänoxydul . . . . . 162.
b. Molybdänoxyd . . . . . 165.
36. Wolframoxyd . . . . . 167.
37. Vanadinoxyde.
a. Vanadinsuboxyd . . . . . 168.
b. Vanadinoxyd . . . . . 168.
38. Chromoxyd . . . . . 171.
39. Telluroxyd . . . . . 174.

II. Säuren.

A. Sauerstoffsäuren.
1. Säuren des Schwefels.
a. Schwefelsäure . . . . . 178.
b. Unterschwefelsäure . . . . . 182.
c. Schweflichte Säure . . . . . 185.
d. Unterschweflichte Säure . . . . . 188.
2. Säuren des Selens.
a. Selensäure . . . . . 192.
b. Selenichte Säure . . . . . 195.
3. Säuren des Stickstoffs.
a. Salpetersäure . . . . . 198.
b. Salpetrichte Säure . . . . . 203.
c. Stickstoffoxyd . . . . . 205.
d. Stickstoffoxydul . . . . . 205.
4. Säuren des Chlors.
a. Ueberchlorsäure . . . . . 205.
b. Chlorsäure . . . . . 207.
c. Chlorichte Säure . . . . . 211.
5. Bromsäure . . . . . 214.
6. Jodsäure . . . . . 216.
7. Säuren des Phosphors.
a. Phosphorsäure . . . . . 217.
b. Phosphorichte Säure . . . . . 228.
c. Unterphosphorichte Säure . . . . . 232.
8. Borsäure . . . . . 234.
9. Kieselsäure . . . . . 237.
10. Tantalsäure . . . . . 244.
11. Titansäure . . . . . 246.
12. Säuren des Antimons.
a. Antimonsäure . . . . . 254.

Seite.

b. Antimonichte Säure . . . . . 257.
13. Molybdänsäure . . . . . 260.
14. Wolframsäure . . . . . 264.
15. Vanadinsäure . . . . . 267.
16. Chromsäure . . . . . 274.
17. Säuren des Mangans.
a. Uebermangansäure . . . . . 278.
b. Mangansäure . . . . . 281.
18. Osmiumsäure . . . . . 283.
19. Säuren des Arseniks.
a. Arseniksäure . . . . . 286.
b. Arsenichte Säure. . . . . 292.
20. Säuren der Kohle.
a. Kohlensäure . . . . . 315.
b. Oxalsäure . . . . . 319.
Säuren aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff . 324.
Stickstoffhaltige Säuren.
1) Knallsäure . . . . . 325.
2) Cyansäure . . . . . 325.
3) Cyanursäure . . . . . 327.

B. Wasserstoffsäuren.
1. Chlorwasserstoffsäure . . . . . 328.
2. Bromwasserstoffsäure . . . . . 333.
3. Jodwasserstoffsäure . . . . . 337.
4. Fluorwasserstoffsäure . . . . . 342.
5. Schwefelwasserstoffsäure . . . . . 355.
6. Selenwasserstoffsäure . . . . . 385.
7. Tellurwasserstoffsäure . . . . . 387.
8. Cyanwasserstoffsäure . . . . . 387.

III. Einfache Körper.

1. Sauerstoff . . . . . 398.
2. Wasserstoff . . . . . 399.
3. Stickstoff . . . . . 399.
4. Schwefel . . . . . 400.
5. Selen . . . . . 401.
6. Phosphor . . . . . 402.
7. Chlor . . . . . 404.
8. Brom . . . . . 405.
9. Jod . . . . . 406.
10. Fluor . . . . . 406.
11. Kohle . . . . . 407.
12. Bor . . . . . 409.

		Seite.
13.	Kiesel	409.
14.	Tantal	410.
15.	Tellur	410.
16.	Arsenik	411.
17.	Chrom	411.
18.	Molybdän	412.
19.	Wolfram	412.
20.	Vanadin	413.
21.	Antimon	413.
22.	Titan	414.
23.	Zinn	415.
24.	Gold	416.
25.	Platin	417.
26.	Osmium	418.
27.	Iridium	419.
28.	Palladium	421.
29.	Rhodium	422.
30.	Quecksilber	423.
31.	Silber	425.
32.	Kupfer	425.
33.	Uran	426.
34.	Wismuth	427.
35.	Blei	428.
36.	Cadmium	428.
37.	Nickel	429.
38.	Kobalt	430.
39.	Zink	431.
40.	Eisen	432.
41.	Mangan	434.
42.	Zirconium	434.
43.	Cerium	435.
44.	Yttrium	436.
45.	Thorium	436.
46.	Beryllium	437.
47.	Aluminium	437.
48.	Magnesium	438.
49.	Calcium	438.
50.	Strontium	439.
51.	Baryum	439.
52.	Lithium	439.
53.	Natrium	439.
54.	Kalium	440.

Zweite Abtheilung.

Anleitung zu qualitativen Untersuchungen.

Seite.

I. Von den Reagentien . . . . . 446.

II. Von den Apparaten . . . . . 468.

III. Allgemeine Regeln bei qualitativen chemischen Analysen 471.

IV. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die im Wasser löslich sind, und die nur aus einer Base, verbunden mit einer Säure, oder aus einem Metalle, verbunden mit einem nicht metallischen Körper, bestehen . 476.

V. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die im Wasser ganz unlöslich, oder wenigstens sehr schwer auflöslich sind, hingegen in Säuren sich auflösen lassen, und die nur aus einer Base, verbunden mit einer Säure, oder einem Metalle, verbunden mit einem nicht metallischen Körper, bestehen . . . . . 485.

VI. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die im Wasser und in Säuren entweder ganz unlöslich, oder wenigstens sehr schwer auflöslich sind, und die nur aus einer Base, verbunden mit einer Säure, oder aus einem Metall, verbunden mit einem nicht metallischen Körper, bestehen . . . . . 494.

VII. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die im Wasser leicht löslich sind 497.

VIII. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die sich im Wasser entweder nur theilweise oder gar nicht auflösen lassen, hingegen in Säuren auflöslich sind . . . . . 514.

IX. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die im Wasser und in Säuren entweder ganz oder doch gröfstentheils unlöslich sind . . 527.

X. Anleitung zur Auffindung von Substanzen, in denen alle bekannte unorganische Verbindungen enthalten sein können . 530.

XI. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von einigen häufiger vorkommenden Substanzen, die nur gewisse Bestandtheile enthalten, und deren Untersuchung man sich durch einen besondern Gang erleichtern kann.

1) Ueber die Analyse der in der Natur vorkommenden kieselsauren Verbindungen . . . . . 550.

2) Ueber die Analyse der Mineralwässer . . . . . 582.

XII. Anleitung zur Untersuchung von Gasarten . . . . . 592.

XIII. Anleitung zu Löthrohruntersuchungen . . . . . 604.

Zusätze und Verbesserungen . . . . . 634.

Register . . . . . 637.

Erste Abtheilung.

Verhalten der einfachen Substanzen und ihrer einfachen Verbindungen gegen Reagentien.

Wenn man sich mit qualitativen chemischen Untersuchungen beschäftigen will, ist es nothwendig, sich eine vollständige Kenntnifs von dem Verhalten der bei diesen Untersuchungen vorkommenden Substanzen gegen Reagentien zu verschaffen. Es ist zwar in der zweiten Abtheilung dieses Theils eine Anleitung gegeben worden, wie die Bestandtheile in einfacheren oder in zusammengesetzteren Verbindungen zu entdecken sind; indessen wenn man dieselben gefunden zu haben glaubt, mufs man sich noch durch Prüfung mit mehreren Reagentien von der Richtigkeit des gefundenen Resultats überzeugen. Es ist daher in dieser ersten Abtheilung von den einfachen Körpern, und den meisten ihrer einfacheren Verbindungen, vorzüglich von denen mit Sauerstoff, das Verhalten gegen die gebräuchlichsten Reagentien angeführt worden; hierbei sind diejenigen besonders hervorgehoben, gegen welche sich die Substanz sehr charakteristisch verhält, und wodurch diese daher von ähnlichen unterschieden werden kann.

Da durch die Gegenwart organischer Stoffe die Wirkung der Reagentien gegen unorganische Körper häufig verändert wird, so ist angeführt worden, wie man in diesem Falle bei Untersuchungen sichere Resultate erhalten kann.

I. *Basen.*

1. Kali.

Im reinen Zustande ist es von weifser Farbe, sehr leicht unter Erwärmung im Wasser auflöslich; die Auflösung desselben hat selbst im verdünnten Zustande einen sehr ätzenden Geschmack, löst die Haut der Zunge auf, und färbt rothes Lackmuspapier stark blau. Es zerfliefst an der Luft, zieht Kohlensäure aus derselben an, und verwandelt sich nach und nach in einfach kohlensaures und endlich in zweifach kohlensaures Kali; eine Auflösung desselben in Wasser braust dann, wenn sie mit Säuren übersättigt wird, indem sich Kohlensäuregas entwickelt. Es schmilzt, in einem Gefäfse von Silber erhitzt, ehe es rothglühend wird, und löst sich in Weingeist auf, wenn es frei von Kohlensäure ist.

Die Gegenwart des Kali's wird in einer Auflösung in Wasser durch folgende Substanzen angezeigt.

Eine concentrirte Auflösung von Weinsteinsäure in einem Ueberschufs zur concentrirten Auflösung von Kali gesetzt, bringt sogleich einen krystallinischen Niederschlag von schwerlöslichem zweifach weinsteinsauren Kali hervor. Wenn die Auflösung des Kali's verdünnt ist, so entsteht dieser Niederschlag erst nach längerer Zeit; je später er indessen erscheint, desto deutlicher krystallinisch ist er. Durch ein Uebermaafs einer starken Säure, wie z. B. von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, oder auch von einer Auflösung von Oxalsäure, wird der Niederschlag aufgelöst; durch Zusatz von Weinsteinsäure oder Essigsäure verschwindet er aber nicht. Auflösungen von kohlensaurem Kali, so wie von reinem Kali, von Natron und Ammoniak, lösen ihn leicht auf. Eine kleine Menge einer starken Säure bringt in dieser Auflösung den Niederschlag wiederum hervor; durch eine gröfsere Menge derselben hingegen wird er aufgelöst. —

In starkem Weingeist ist der Niederschlag des zweifach weinsteinsauren Kali's unauflöslich. Hat man daher durch ein Uebermaafs von Weinsteinsäure in Kalilösung einen Niederschlag erzeugt und so lange denselben stehen lassen, bis er sich nicht mehr vermehrt, so wird die über dem Niederschlag stehende klare abgegossene Flüssigkeit getrübt, wenn sie mit starkem Weingeist vermischt wird.

Eine spirituöse Auflösung von Platinchlorid bringt in der Auflösung des Kali's einen hellgelben Niederschlag von schwerlöslichem Kaliumplatinchlorid hervor. Bei kleinen Mengen Kali ist es besser, dies in Weingeist aufzulösen, und dann die spirituöse Auflösung des Platinchlorids hinzuzusetzen, weil das Kaliumplatinchlorid im Weingeist ganz unlöslich ist. Durch eine freie Säure wird der erhaltene Niederschlag nicht merklich aufgelöst.

Kieselfluorwasserstoffsäure bringt in der Auflösung des Kali's einen Niederschlag von schwerlöslichem Kieselfluorkalium hervor, der von solcher durchscheinenden gelatinösen Beschaffenheit ist, dafs er, besonders wenn die Auflösung des Kali's nicht sehr concentrirt war, fast gar nicht zu bemerken ist. Nur allmählig sondert sich dieser gelatinöse Niederschlag ab, und kann dann eigentlich nur daran erkannt werden, dafs er weniger durchsichtig ist, als die über ihm stehende wasserhelle Flüssigkeit, und etwas mit Farben spielt. Nach dem Trocknen bildet er ein weifses Pulver. — Es ist nothwendig, die Kieselfluorwasserstoffsäure im Uebermaafs zur Kaliauflösung zu setzen, und nicht umgekehrt, weil sonst durch das freie Kali gallertartige Kieselsäure aus der Säure ausgeschieden wird, die nicht durch ein Uebermaafs von Kieselfluorwasserstoffsäure gelöst wird. — Ist die Auflösung des Kali's sehr concentrirt, so entsteht beim Zusatz eines Uebermaafses von Kieselfluorwasserstoffsäure eine weifse Trübung, und der durchsichtige gelatinöse Niederschlag fängt bald an sich abzusondern; er spielt dann aber nicht so mit Farben, wie der Niederschlag, welcher sich aus

einer sehr verdünnten Auflösung abgesetzt hat. — Freie Chlorwasserstoffsäure löst den Niederschlag nicht auf; sie benimmt ihm indessen die Durchsichtigkeit, und macht ihn opalisirend.

Eine Auflösung von Kohlenstickstoffsäure in Alkohol bewirkt schon in verdünnten Auflösungen von Kali einen hellgelblichen krystallinischen Niederschlag von kohlenstickstoffsaurem Kali. Um bei sehr kleinen Mengen von Kali diesen Niederschlag zu erhalten, ist es gut, das Kali in Weingeist aufzulösen, weil in demselben das entstehende Kalisalz unlöslich ist. — Dieses Reagens, welches Liebig zur Entdeckung des Kali's vorgeschlagen hat, ist noch empfindlicher als die Auflösung des Platinchlorids. Wenn eine Auflösung des Kali's so verdünnt ist, dafs eine Platinchloridauflösung keine Fällung in derselben bewirkt, so wird noch durch die spirituöse Auflösung der Kohlenstickstoffsäure in derselben Flüssigkeit ein Niederschlag, wenn auch nicht gleich, doch nach einiger Zeit hervorgebracht.

Eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurer Thonerde setzt in der concentrirten Auflösung des Kali's, die vorher durch eine Säure, am besten durch Chlorwasserstoffsäure, gesättigt worden ist, Krystalle von gebildetem Alaun ab, welche man in den meisten Fällen für reguläre Octaëder, oft mit abgestumpften Ecken, erkennen kann. Die erzeugten Krystalle des Alauns verwittern an der Luft nicht.

Eine Auflösung von Ueberchlorsäure bewirkt, nach Sérullas, in einer Kaliauflösung einen starken Niederschlag von überchlorsaurem Kali, der in Weingeist unauflöslich ist.

Durch das Löthrohr erkennt man das Kali, nach Harkort, daran, dafs ein Glas von Borax, in welchem man reines Nickeloxyd aufgelöst hat, durch Kali bläulich gefärbt wird (Berzelius, über die Anwendung des Löthrohrs, S. 69.). — Man kann indessen, nach Fuchs, das

Kali durch das Löthrohr weit besser erkennen, wenn man etwas davon auf einem zu einem Oehr gebogenen Platindraht durch die Flamme des Löthrohrs schmilzt, und zwar so, dafs die Spitze der inneren Flamme die geschmolzene Perle berührt; es färbt sich dann die äufsere Flamme violett.

Die Salze des Kali's, die im Wasser löslich sind, verhalten sich in ihren Auflösungen gegen die angeführten Reagentien ähnlich den Auflösungen des reinen Kali's. Weinsteinsäure bewirkt in den concentrirten Auflösungen der Kalisalze, wenn sie im Ueberschufs hinzugesetzt wird, denselben Niederschlag von zweifach weinsteinsaurem Kali, wie in der Auflösung des reinen Kali's; in den Auflösungen etwas schwerlöslicher Kalisalze, wie in denen von schwefelsaurem Kali, entsteht jedoch dieser Niederschlag erst nach längerer Zeit. — Die spirituöse Auflösung des Platinchlorids bringt in den concentrirten Auflösungen der Kalisalze denselben hellgelblichen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid hervor, wie in der Auflösung des reinen Kali's. Löst sich das auf Kali zu untersuchende Salz in Weingeist auf, so ist es ebenfalls besser, die spirituöse Auflösung des Salzes mit der spirituösen Auflösung des Platinchlorids zu vermischen. — Kieselfluorwasserstoffsäure verhält sich gegen Auflösungen der Kalisalze, wie gegen die Auflösungen des reinen Kali's. — Um durch Kohlenstickstoffsäure die Gegenwart des Kali's in sehr kleinen Mengen eines Kalisalzes zu entdecken, ist es gut, eine spirituöse Auflösung des Salzes anzuwenden, wenn dies in Weingeist auflöslich ist. — Eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurer Thonerde setzt in den concentrirten Auflösungen mehrerer Kalisalze nach einiger Zeit Krystalle von gebildetem Alaun ab. Dies ist vorzüglich der Fall bei concentrirten Auflösungen von schwefelsaurem Kali, salpetersaurem Kali, und auch von Chlorkalium. In den Auflösungen der neutralen Verbin-

dungen des Kali's mit Phosphorsäure, Arseniksäure und Borsäure entsteht durch die Auflösung der schwefelsauren Thonerde ein voluminöser Niederschlag, der aus Thonerde, verbunden mit der Säure des angewandten Kalisalzes, besteht. Sind die Auflösungen dieser Salze sauer, so erhält man Alaunkrystalle, doch bilden sich diese oft erst nach sehr langer Zeit; wenn indessen Schwefelsäure hinzugesetzt wird, so entstehen sie früher. Kohlensaures Kali und Schwefelkalium müssen durch Chlorwasserstoffsäure in Chlorkalium verwandelt werden, um mit schwefelsaurer Thonerdeauflösung Alaunkrystalle bilden zu können. — Ueberchlorsäure bewirkt in den Auflösungen der Kalisalze denselben Niederschlag von überchlorsaurem Kali, wie in der Auflösung des reinen Kali's. — Durch das Löthrohr erkennt man das Kali in den Kalisalzen auf dieselbe Weise, wie das reine Kali; ein Glas von Borax, in welchem man reines Nickeloxyd aufgelöst hat, wird durch diese blau gefärbt. Besser erkennt man es aber noch, wenigstens in den meisten Kalisalzen, durch die violette Färbung der äufsern Flamme, die entsteht, wenn man etwas vom Kalisalze auf Platindraht schmilzt, und die Spitze der innern Flamme auf die geschmolzene Perle leitet. Am besten zeigt sich diese Färbung der äufsern Löthrohrflamme beim Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium; sie ist bei diesen noch deutlicher als beim reinen Kali. Weniger deutlich sieht man sie beim schwefelsauren und kohlensauren Kali, und beim phosphorsauren und borsauren Kali ist sie noch weniger zu bemerken.

Die neutralen auflöslichen Salze des Kali's mit unorganischen Säuren lassen sich meistentheils, ohne eine Zersetzung zu erleiden, glühen (beim Ausschlufs der Luft fast alle, aufser das salpetersaure Kali). — Die Auflösungen der neutralen Salze lassen theils das Lackmuspapier unverändert, theils bläuen sie das geröthete Lackmuspapier. Schwefelsaures und salpetersaures Kali, so wie Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium, in Wasser

aufgelöst, lassen das Lackmuspapier unverändert; neutrales phosphorsaures, arseniksaures, borsaures und kohlensaures Kali, so wie Fluorkalium und Schwefelkalium, bläuen das geröthete Lackmuspapier.

Das Kali bildet mit sehr wenigen Säuren Salze, die in Wasser unlöslich oder sehr schwerlöslich sind. In diesen ist indessen die Gegenwart des Kali's oft schwer zu entdecken; sie läfst sich gewöhnlich nur dann erst mit Bestimmtheit darin erkennen, wenn man die Säure vom Kali abgeschieden hat. Diese Verbindungen kommen indessen nur selten vor; sie werden nur durch sehr schwache Säuren gebildet, oder durch solche Säuren, die in ihrem reinen Zustande unlöslich oder schwerlöslich im Wasser sind. Oft sind dann nur die sauren, nicht die neutralen Verbindungen im Wasser schwerlöslich oder unlöslich. Verbindungen dieser Art sind die des Kali's mit dem Uranoxyd, dem Zinnoxyd, dem Antimonoxyd, der antimonichten Säure, der Antimonsäure, dem Telluroxyd, der Titansäure und der Kieselsäure.

Die vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung des Kali's in Auflösungen sind Platinchlorid, Weinsteinsäure, Kohlenstickstoffsäure und Ueberchlorsäure; dann folgt Kieselfluorwasserstoffsäure; weniger gut ist schwefelsaure Thonerde. Da Platinchlorid gegen Ammoniaksalze sich eben so verhält, wie gegen Kalisalze, so mufs man sich bei der Anwendung dieses Reagens vorher von der Abwesenheit des Ammoniaks in der zu untersuchenden Substanz überzeugt haben.

Wenn Kali, oder dessen Salze in Auflösungen mit vielen organischen Substanzen verbunden sind, so zeigen selbst in sehr dunkel gefärbten Flüssigkeiten die Auflösungen von Weinsteinsäure und von Platinchlorid die Gegenwart des Kali's an. Will man eine organische Substanz, die breiartig oder fest ist, auf Kali untersuchen, so kann man sie mit Wasser, oder mit verdünnter Chlor-

wasserstoffsäure oder Salpetersäure ausziehen; wenn aber die Menge der Substanz nicht zu bedeutend ist, so mufs man sie in einem hessischen Tiegel oder in einem Platintiegel bei nicht zu starkem Feuer verkohlen, und die verkohlte Masse mit Wasser oder mit Chlorwasserstoffsäure übergiefsen. In der filtrirten Auflösung entdeckt man dann die Gegenwart des Kali's durch die genannten Reagentien.

2. Natron.

Im reinen Zustande hat das Natron, wenn es fest ist, die gröfste Aehnlichkeit mit dem reinen Kali; die Auflösung desselben im Wasser unterscheidet sich hingegen von der des Kali's dadurch, dafs in ihr weder eine Auflösung von Platinchlorid, von Ueberchlorsäure oder von Kohlenstickstoffsäure, so wie eine concentrirte Auflösung von Weinsteinsäure, im Ueberschufs hinzugesetzt, einen Niederschlag hervorbringt. In den beiden letzteren Fällen mufs indessen die Natronauflösung nicht zu concentrirt sein. Auch durch eine Auflösung von schwefelsaurer Thonerde werden in der Auflösung des Natrons, wenn diese mit einer Säure gesättigt worden ist, keine Krystalle von Alaun erzeugt. Kieselfluorwasserstoffsäure bringt indessen in einer Natronauflösung einen gelatinösen Niederschlag von Kieselfluornatrium hervor, wenn die Natronauflösung nicht zu verdünnt ist.

Durch das Löthrohr kann man das Natron vom Kali wohl dadurch unterscheiden, dafs ein Glas von Borax, in welchem reines Nickeloxyd aufgelöst ist, durch einen Zusatz von Natron seine braune Farbe nicht verändert. Bei weitem besser aber kann man es noch durch die Färbung der äufsern Löthrohrflamme vom Kali unterscheiden; wenn man nämlich etwas Natron auf einem Platindraht schmilzt, der unten zu einem Oehr gebogen ist, und die Spitze der inneren Flamme darauf leitet, so

wird die äufsere Flamme stark gelb gefärbt, ähnlich der eines ruhig brennenden Kerzenlichtes. Es zeigt sich diese Färbung auch selbst dann, wenn dem Natron viel Kali beigemengt ist.

In den Salzen des Natrons, die im Wasser löslich sind, unterscheidet man das Natron von dem Kali auf dieselbe Weise, wie in seinem reinen Zustande. Am besten erkennt man die Natronsalze in ihrem festen Zustande vor dem Löthrohr durch die starke gelbe Färbung der äufsern Löthrohrflamme, eben so, wie das reine Natron. Wenn auch das Natronsalz mit einem Kalisalze gemengt ist, so zeigt sich nur eine gelbe Färbung der äufsern Flamme; doch ist diese bei Anwesenheit einer bedeutenden Menge von Kalisalz weniger stark gelb; aber selbst wenn Chlornatrium mit so vielem Chlorkalium gemengt ist, dafs nur $\frac{1}{25}$ bis $\frac{1}{30}$ vom erstern zugegen ist, so verschwindet, nach v. Kobell, die Reaction des Kali's, und es zeigt sich nur die des Natrons.

Die neutralen auflöslichen Salze des Natrons mit unorganischen Säuren werden durch's Glühen meistentheils nicht zersetzt (beim Ausschlufs der Luft fast alle, aufser das salpetersaure Natron).

Die krystallisirten neutralen Salze des Natrons verwittern meistentheils an der Luft, wenn sie einen Wassergehalt haben, was bei den meisten der Fall ist. Es geschieht dies vorzüglich bei dem schwefelsauren, phosphorsauren, arseniksauren und kohlensauren Natron, und nur sehr wenig bei dem borsauren Natron; das salpetersaure Natron, so wie das Chlor- und Fluornatrium, verwittern nicht an der Luft, weil in diesen kein Krystallisationswasser enthalten ist.

Von den Auflösungen der neutralen Salze des Natrons lassen das Lackmuspapier unverändert: die des schwefelsauren und salpetersauren Natrons, so wie auch die des Chlor-, Brom- und Jodnatriums. Die Auflösungen des neutralen phosphorsauren, arseniksauren, borsau-

ren und kohlensauren Natrons, so wie die des Fluornatriums und Schwefelnatriums, bläuen das rothe Lackmuspapier.

Das Natron bildet mit sehr wenigen Säuren Salze, die im Wasser unlöslich oder sehr schwerlöslich sind. In diesen ist die Gegenwart des Natrons gewöhnlich eben so schwer zu entdecken, wie die des Kali's in den unlöslichen oder schwerlöslichen Kalisalzen. Die Säuren, mit welchen das Natron unlösliche oder schwerlösliche Salze bildet, sind fast dieselben, mit denen das Kali solche Salze giebt; sie sind S. 9. aufgeführt worden.

In den Auflösungen der Natronsalze erkennt man die Gegenwart des Natrons vorzüglich daran, dafs man in diesen, nachdem man sich von der Gegenwart eines Alkali's überzeugt hat, durch Auflösungen von Platinchlorid und Weinsteinsäure keine Trübung erhält; am sichersten aber entdeckt man das Natron durch die gelbe Färbung der Löthrohrflamme, wenn man das Salz in fester Form hat. Vermuthet man, dafs in einer Auflösung Kali und Natron zugleich enthalten sind, so prüft man zuerst einen Theil der Auflösung durch Platinchlorid; wenn man sich dadurch von der Gegenwart oder Abwesenheit des Kali's überzeugt hat, dampft man einen andern Theil der Auflösung bis zur Trocknifs ab, und behandelt den Rückstand vor dem Löthrohr. Wenn in der Auflösung die Gegenwart des Kali's durch Platinchlorid gefunden worden ist, und die äufsere Flamme des Löthrohrs durch den Rückstand violett gefärbt wird, so ist nur Kali vorhanden; wird hingegen die äufsere Flamme des Löthrohrs durch den Rückstand gelb gefärbt, so ist neben dem Kali auch noch Natron zugegen. — Bei diesen Versuchen ist nur noch zu berücksichtigen, dafs bisweilen Platindraht allein der Flamme eine schwache gelbliche Färbung ertheilt, welche indessen nicht mit der verwechselt werden kann, die durch Natronsalze hervorge-

bracht wird. Häufig wird diese schwache gelbe Farbe der Flamme durch Platindraht bewirkt, wenn derselbe mit Schweifs der Hände oder mit Speichel vorher befeuchtet worden war; es scheint dann das Chlornatrium desselben die Ursach der Färbung der Flamme zu sein. Sollte man in einigen Fällen zweifelhaft sein, ob eine gelbliche Farbe der Löthrohrflamme durch die Gegenwart eines Natronsalzes oder durch eine andere Ursach hervorgebracht sei, so kann man sich leicht durch einen kleinen Versuch, wenn man ein Natronsalz, am besten Chlornatrium, auf Platindraht durch die Löthrohrflamme erhitzt, von der Verschiedenheit der dadurch hervorgebrachten Färbung der Löthrohrflamme von der, welche durch Platindraht allein, oder durch andere Ursachen entstehen kann, überzeugen.

Um das Natron oder dessen Salze in Auflösungen, die viel organische Substanzen enthalten, zu entdecken, verfährt man auf folgende Weise: Man dampft die Auflösung bis zur Trocknifs ab, und verkohlt den trocknen Rückstand, vorzüglich wenn die Menge desselben sehr bedeutend ist, in einem hessischen Tiegel, bei kleineren Mengen in einem Platintiegel, bei nicht zu starkem Feuer; darauf zieht man die verkohlte Masse durch Wasser oder durch Chlorwasserstoffsäure aus, und erkennt nun in der filtrirten Auflösung, oder, wenn man diese bis zur Trocknifs abgedunstet hat, in dem trocknen Rückstand die Gegenwart des Natrons auf die vorher angeführte Weise. Eine breiartige oder feste organische Substanz, in welcher man eine grofse Menge von Natron vermuthet, wird auf dieselbe Weise verkohlt, und die verkohlte Masse eben so behandelt.

3. Lithion.

Im reinen Zustande ist das Lithion weifs und krystallinisch; es ist im Wasser schwerlöslich, und wird an

der Luft nicht feucht. Es schmilzt bei schwacher Glühhitze.

Die Auflösung der im Wasser auflöslichen Lithionsalze verhält sich gegen Reagentien folgendermaafsen:

Eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Natron bringt in diesen, wenn sie auch sehr concentrirt sind, sogleich keinen Niederschlag hervor, sondern nur nach sehr langer Zeit wird dadurch ein nicht bedeutender körniger Niederschlag von schwerlöslichem kohlensauren Lithion gefällt.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in den Auflösungen der Lithionsalze, auch selbst nach langer Zeit, keinen Niederschlag; wird indessen noch Ammoniak hinzugesetzt, so setzt sich nach einiger Zeit ein starker Niederschlag ab. Wird das Ganze vor dem Zusatz des Ammoniaks gekocht, so entsteht ein Niederschlag von phosphorsaurem Natron-Lithion. — Dampft man eine Auflösung eines Lithionsalzes, zu welcher man eine Auflösung von phosphorsaurem Natron hinzugefügt hat, ab, so trübt sich die Auflösung während des Eindampfens; ist alles bis zur Trocknifs abgedampft, so bleibt bei der Behandlung mit Wasser das unlösliche oder wenigstens sehr schwerlösliche Doppelsalz von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Lithion ungelöst.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Kali bringt in den Auflösungen der Lithionsalze, auch nach langer Zeit, ebenfalls keinen Niederschlag hervor; selbst dann nicht, wenn das Ganze gekocht wird. Dampft man diese Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab, so löst sich der trockne Rückstand wieder vollständig im Wasser auf. — Hat man indessen zu der Auflösung eines Lithionsalzes eine Auflösung von phosphorsaurem Kali gesetzt, und fügt dann noch Ammoniak hinzu, so bildet sich nach einiger Zeit ein starker Niederschlag.

Eine Auflösung von Weinsteinsäure, im Ueber-

schufs hinzugesetzt, bringt selbst in sehr concentrirten Auflösungen der Lithionsalze keinen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in ihnen ebenfalls keine Fällung.

Kieselfluorwasserstoffsäure bringt in Lithionsalzauflösungen einen weifsen Niederschlag von Kieselfluorlithium hervor.

Platinchloridauflösung bringt in den spirituösen Auflösungen der Lithionsalze eine so höchst unbedeutende Trübung hervor, dafs sie kaum bemerkt werden kann. Ist die Auflösung nur etwas verdünnt, so ist gar keine Trübung sichtbar.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Thonerde setzt in den concentrirten Auflösungen der Lithionsalze keine Krystalle ab, auch dann nicht, wenn dieselben Vorsichtsmaafsregeln angewandt werden, die unter gleichen Umständen bei den Kalisalzen (S. 7.) beobachtet werden müssen.

Eine Auflösung von Kohlenstickstoffsäure bringt in den Auflösungen der Lithionsalze eine Fällung von schwerlöslichem kohlenstickstoffsauren Lithion hervor.

Eine Auflösung von Ueberchlorsäure trübt die Auflösungen der Lithionsalze nicht.

Durch das Löthrohr läfst sich das Lithion in den Lithionsalzen sehr gut entdecken, wenn etwas davon auf einem zu einem Oehr gebogenen Platindraht geschmolzen wird, und man die Flamme so darauf richtet, dafs die Spitze der inneren Flamme die geschmolzene Masse berührt; es färbt sich dann die äufsere Flamme schön und sehr stark carminroth. Am auffallendsten ist diese Färbung beim Chlorlithium. Ist das Lithionsalz mit einem Kalisalze gemengt, so zeigt sich vor dem Löthrohr nur die rothe Färbung, und die Gegenwart des Kali's kann dann, selbst wenn das Kali in gröfserer Menge als das Lithion vorhanden ist, nicht durch das Löthrohr gefunden wer-

den. — Ist hingegen das Lithionsalz mit einem Natronsalze gemengt, so zeigt sich, auch bei überwiegender Menge des Lithions, nur die Reaction des Natrons, und die äufsere Flamme wird gelb gefärbt. Dasselbe ist auch der Fall, wenn das Lithionsalz Kali- und Natronsalze zugleich enthält.

Die meisten neutralen auflöslichen Salze des Lithions mit unorganischen Säuren werden durch Glühen nicht zersetzt (beim Ausschlufs der Luft fast alle, aufser das salpetersaure Lithion). — Sie schmelzen bei einer niedrigeren Temperatur als die entsprechenden Salze des Kali's und des Natrons.

Die Auflösungen der Lithionsalze verhalten sich gegen Lackmuspapier, wie die der entsprechenden Kali- und Natronsalze.

Die spirituösen Auflösungen der Lithionsalze brennen mit einer schönen carminrothen Flamme. Die in Weingeist unlöslichen Lithionsalze geben der Flamme des Weingeistes nur dann diese Färbung, wenn sie im gepulverten Zustande damit übergossen werden, und man das Ganze mit einem Glasstabe umrührt, oder auch wenn der Weingeist beinahe abgebrannt ist.

Das Lithion giebt wohl mit denselben Säuren in Wasser unlösliche oder schwerlösliche Salze, mit welchen Kali und Natron solche Verbindungen geben, und in diesen kann die Gegenwart desselben auf dieselbe Weise entdeckt werden, wie die des Kali's in den analogen Verbindungen des Kali's (S. 9.). Es bildet indessen das Lithion noch mit andern Säuren in Wasser schwerlösliche oder unlösliche Verbindungen, mit denen Kali und Natron leichtauflösliche Salze geben, wie mit Kohlensäure und vorzüglich mit Phosphorsäure, wenn zugleich noch Natron gegenwärtig ist. In dem Doppelsalze von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Lithion ist die Gegenwart des Lithions nicht leicht zu entdecken. Dieses Salz schmilzt vor dem Löthrohre, leichter noch mit

So-

Soda gemengt auf einem zu einem Oehr gebogenen Platindraht oder auf Platinblech. Die geschmolzene Masse ist klar, beim Erkalten wird sie unklar und krystallinisch. Auf Kohle geschmolzen, zieht sich dieses Doppelsalz in die Kohle. — Die phosphorsauren Erdsalze, wie phosphorsaure Kalkerde und Talkerde, die mit diesem Doppelsalze verwechselt werden können, schmelzen nicht mit Soda auf Platinblech oder Platindraht zusammen; hat man einen sehr grofsen Ueberschufs von Soda angewandt, so schmilzt das Ganze zwar, aber in der geschmolzenen Masse sieht man deutlich das unaufgelöste phosphorsaure Erdsalz. Auf Kohle mit Soda geschmolzen, bleiben sie auf der Kohle zurück, während die Soda sich in die Kohle zieht.

Das Lithion in den Lithionsalzen wird in Auflösungen vorzüglich dadurch erkannt, dafs, nachdem man sich dadurch von der Anwesenheit eines Alkali's in der Auflösung überzeugt hat, dafs man durch den Zusatz einer kohlensauren Kali- oder Natronauflösung in der nicht zu concentrirten Auflösung keinen Niederschlag erhalten hat, dieselbe durch Auflösungen von Weinsteinsäure, und auch von Platinchlorid nicht getrübt wird, wodurch das Lithion sich vom Kali unterscheidet; ferner dadurch, dafs die Auflösung, mit einer Auflösung von phosphorsaurem Natron und Ammoniak versetzt, nach einiger Zeit einen starken Niederschlag bildet, wodurch das Lithion sich vorzüglich vom Natron, und zugleich auch vom Kali unterscheidet. Das Verhalten vor dem Löthrohr unterscheidet ebenfalls das Lithion von den beiden andern Alkalien hinreichend.

4. Ammoniak.

In seinem reinen Zustande im Wasser aufgelöst, hat das Ammoniak einen eigenthümlichen starken Geruch, wodurch es leicht erkannt werden kann. Ist die Menge des

freien Ammoniaks im Wasser so aufserordentlich gering, dafs die Gegenwart desselben nicht mehr durch den Geruch erkannt werden kann, so entdeckt man sie leicht, wenn man einen Glasstab, mit ziemlich starker aber nicht rauchender Chlorwasserstoffsäure benetzt, über die Oberfläche der Flüssigkeit bringt; es bilden sich dann, selbst wenn nur eine sehr kleine Menge von Ammoniak zugegen ist, weifse Nebel über der Flüssigkeit. Ist die Menge des Ammoniaks gröfser, so dafs man sich schon durch den Geruch von der Gegenwart desselben überzeugen kann, so sind die Nebel weit auffallender. Man kann den Glasstab auch mit Salpetersäure oder Essigsäure befeuchten, doch ist Chlorwasserstoffsäure für ganz geringe Spuren von Ammoniak empfindlicher.

Die Auflösung des Ammoniaks hat einen sehr ätzenden Geschmack; sie löst, wenn sie concentrirt ist, die Haut der Zunge auf, und färbt rothes Lackmuspapier stark blau. Bewahrt man das Ammoniak in Flaschen auf, die gegen den Zutritt der Luft nicht ganz geschützt sind, so verwandelt sich nur eine unbedeutende Menge desselben nach sehr langer Zeit in kohlensaures Ammoniak.

Eine Auflösung von Platinchlorid verhält sich gegen eine Auflösung von Ammoniak eben so wie gegen eine Auflösung von Kali (S. 5.). Der sich bildende Niederschlag, welcher aus Platinchlorid und Chlorwasserstoff-Ammoniak besteht, hat ähnliche Eigenschaften wie der des Kaliumplatinchlorids.

Eine concentrirte Auflösung von Weinsteinsäure bewirkt in der Auflösung des Ammoniaks, wenn diese concentrirt ist, einen krystallinischen Niederschlag von zweifach weinsteinsaurem Ammoniak; ist hingegen die Auflösung sehr verdünnt, so bildet sich keine Fällung. — Dieser Niederschlag ist im Wasser weit auflöslicher, als das zweifach weinsteinsaure Kali.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Thonerde verhält sich gegen eine Ammoniakauflösung auf ähnliche

Weise, wie gegen eine Kaliauflösung. Die Krystalle des sich dann bildenden Ammoniakalauns haben ganz dieselbe Form wie die des Kalialauns.

Eine Auflösung von Kohlenstickstoffsäure bringt in der Auflösung des Ammoniaks, wenn diese nicht zu concentrirt ist, keinen Niederschlag hervor.

Kieselfluorwasserstoffsäure bringt in der Auflösung des Ammoniaks einen starken Niederschlag von ausgeschiedener Kieselsäure hervor, wenn nur so viel Kieselfluorwasserstoffsäure hinzugesetzt wird, dafs das Ammoniak vorwaltend bleibt; im entgegengesetzten Fall entsteht kein Niederschlag.

Eine Auflösung von Ueberchlorsäure bringt nur in der concentrirten Auflösung des Ammoniaks einen Niederschlag hervor.

In den Salzen des Ammoniaks, die im Wasser auflöslich sind, erkennt man die Gegenwart desselben durch Auflösungen von Platinchlorid und von schwefelsaurer Thonerde auf dieselbe Weise, wie in den entsprechenden Kalisalzen (S. 7.). Weinsteinsäure, im Ueberschufs zu concentrirten Auflösungen von Ammoniaksalzen gesetzt, bewirkt entweder einen weit geringern Niederschlag als in den Auflösungen der entsprechenden Kalisalze, oder auch gar keine Fällung. Kohlenstickstoffsäure verhält sich eben so. — Kieselfluorwasserstoffsäure, eben so Ueberchlorsäure, bringen in Auflösungen von Ammoniaksalzen keinen Niederschlag hervor, wenn diese nicht zu concentrirt sind.

Die Salze des Ammoniaks werden fast alle vollständig durch die Hitze verflüchtigt. Ohne Rückstand verflüchtigen sich die Verbindungen des Ammoniaks mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Arseniksäure und Kohlensäure, so wie auch das Chlor-, Brom-, Jod-, Fluor- und Schwefelwasserstoff-Ammoniak; von diesen wird nur das kohlensaure Ammoniak und das Chlorwasserstoff-Ammoniak beim Zutritt der Luft unzersetzt sublimirt. Phos-

phorsaures und borsaures Ammoniak hinterlassen beim Glühen in Glasgefäfsen einen Rückstand. Eben so verhält sich das Fluorwasserstoff-Ammoniak, wenn man es in Glasgefäfsen erhitzt, die es stark angreift; in Platingefäfsen verflüchtigt es sich hingegen vollständig.

Werden trockne Ammoniaksalze mit Alkalien oder alkalischen Erden zusammengerieben, so entwickelt sich der bekannte eigenthümliche Ammoniakgeruch; kohlensaure Alkalien und alkalische Erden bewirken dasselbe. nur ist dann der Ammoniakgeruch schwächer. Auch aus Auflösungen der Ammoniaksalze wird durch reine, so wie durch kohlensaure Alkalien oder alkalische Erden ein Ammoniakgeruch entwickelt. Ist die Menge des sich entwikkelnden Ammoniaks zu gering, um deutlich durch den Geruch wahrgenommen zu werden, so befeuchtet man einen Glasstab mit ziemlich starker, aber nicht rauchender Chlorwasserstoffsäure, und hält diesen über die Oberfläche der mit dem Alkali oder der alkalischen Erde gemischten Flüssigkeit, oder auch über das Gemenge; bei Anwesenheit einer sehr kleinen Spur von Ammoniak bilden sich dann noch weifse Nebel.

Das Ammoniak giebt, wie die übrigen Alkalien, mit einigen Säuren Salze, die im Wasser unlöslich oder sehr schwerlöslich sind. In diesen Verbindungen wird indessen die Gegenwart des Ammoniaks schon durch Glühen derselben entdeckt, weil dann das Ammoniak ausgetrieben wird. Um in diesen Verbindungen das Ammoniak deutlich zu erkennen, glüht man etwas davon in einer Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, und bringt während des Glühens an das offne Ende der Glasröhre einen Glasstab, der mit Chlorwasserstoffsäure benetzt ist.

Man erkennt das Ammoniak in den Ammoniaksalzen vorzüglich durch den Ammoniakgeruch, der bei Behandlung mit Kali entsteht, und unterscheidet es dadurch von

den andern Alkalien. Mit dem Kali kann es hinsichtlich seines Verhaltens gegen Auflösungen von Platinchlorid und von schwefelsaurer Thonerde verwechselt werden.

Wenn das Ammoniak im freien Zustande mit vielen organischen Substanzen in Auflösungen oder in breiartigen Flüssigkeiten enthalten ist, so erkennt man die Gegenwart desselben am Geruch. Wenn die Salze des Ammoniaks damit gemengt sind, so behandelt man die Auflösung, oder den Brei mit einer concentrirten Auflösung von Kali, und erwärmt allenfalls das Ganze, wodurch dann der ammoniakalische Geruch entsteht. Auf dieselbe Weise verfährt man, wenn trockne organische Substanzen mit Ammoniaksalzen gemengt sind. Ist eine Auflösung zu verdünnt, so mufs man sie vor der Behandlung mit Kali durch Abdampfen concentriren.

5. Baryterde.

Im reinen Zustande ist die Baryterde von graulichweifser Farbe und sehr zerreiblich. Wird sie mit etwas Wasser übergossen, so erhitzt sie sich und zerfällt zu einem weifsen Pulver; mit mehr Wasser bildet die Baryterde eine krystallinische Masse, die sich in heifsem Wasser vollständig auflöst, wenn die Baryterde rein ist. Die concentrirte Auflösung derselben in heifsem Wasser setzt, wenn der Zutritt der Luft abgehalten worden ist, beim Erkalten Krystalle ab, die aus Baryterdehydrat bestehen. — Die Auflösung der Baryterde hat einen ätzenden Geschmack, und färbt rothes Lackmuspapier stark blau. Beim Zutritt der Luft zieht sie leicht Kohlensäure an, und überzieht sich auf der Oberfläche mit einer Haut von kohlensaurer Baryterde, die in Wasser unlöslich ist, und allmählig zu Boden sinkt. In dem Maafse, wie diese sich absetzt, bildet sich aber fortwährend eine neue Haut von kohlensaurer Baryterde, bis endlich alle Baryterde vollständig gefällt worden ist. — In einer sehr grofsen

Menge von Alkohol ist das Baryterdehydrat auflöslich. — Die reine Baryterde schmilzt nicht bei der Glühhitze, wohl aber das Hydrat.

Die Auflösung der Baryterde in Wasser verhält sich, nachdem sie mit einer Säure, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure, gesättigt worden ist, wie die Auflösung der in Wasser leichtlöslichen Baryterdesalze.

Die verdünntesten Auflösungen der Baryterdesalze geben, mit etwas verdünnter Schwefelsäure oder der Auflösung eines schwefelsauren Salzes versetzt, einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde, der beim Zusatz einer freien Säure, wozu man am besten Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure nehmen kann, nicht wieder verschwindet. Enthält die Auflösung des Baryterdesalzes sehr viel von einer freien Säure, so erzeugt sich bei kleinen Mengen des Salzes durch Schwefelsäure der Niederschlag der schwefelsauren Baryterde etwas später als bei Abwesenheit der freien Säure.

Auflösungen von einfach und von zweifach chromsaurem Kali bringen in Baryterdesalzauflösungen einen gelben Niederschlag von chromsaurer Baryterde hervor, der in einem Uebermaafs von Salpetersäure auflöslich ist.

Kieselfluorwasserstoffsäure bringt in den Auflösungen der Baryterdesalze nach einer Weile einen krystallinischen Niederschlag von Kieselfluorbaryum hervor, der in freier Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure fast ganz unauflöslich ist.

Ueberchlorsäure bringt in den Auflösungen der Baryterdesalze keinen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von Kali bewirkt in concentrirten Auflösungen der Baryterdesalze einen voluminösen Niederschlag von Baryterdehydrat, der bei Verdünnung mit vielem Wasser fast ganz verschwindet, wenn das angewandte Kali frei von Kohlensäure gewesen ist. Nach einiger Zeit bildet sich dann, durch Absorption von Kohlen-

säure aus der Luft, eine Haut, und endlich ein Niederschlag von kohlensaurer Baryterde.

Ammoniak bringt in den Auflösungen der Baryterdesalze keinen Niederschlag hervor. Setzt man indessen Ammoniak zu der Auflösung eines Baryterdesalzes, und läfst sie lange (einige Tage) der Luft ausgesetzt stehen, so setzt sich, durch Absorption von Kohlensäure aus der Luft, kohlensaure Baryterde sehr fest an die Wände des Gefäfses als krystallinische, sandartige Körner, die, mit einer freien Säure übergossen, unter Brausen kohlensaures Gas entwickeln. Nachdem sich die kohlensaure Baryterde vollständig abgesetzt hat, enthält die Flüssigkeit keine Baryterde mehr aufgelöst.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in Auflösungen der Baryterdesalze einen weifsen Niederschlag von kohlensaurer Baryterde, der sich unter Brausen in Säuren auflöst, wenn die Menge desselben nur einigermaafsen bedeutend ist; ist sie nur gering, so entsteht kein Brausen; da die frei gewordene Kohlensäure dann in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali verursacht in concentrirten Auflösungen der Baryterdesalze einen weifsen Niederschlag von zweifach kohlensaurer Baryterde, der in vielem Wasser nur wenig auflöslich ist. In freien Säuren löst er sich unter starkem Brausen auf.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak giebt in Auflösungen von Baryterdesalzen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurer Baryterde.

Eine Auflösung von neutralem phosphorsauren Natron bringt in Auflösungen von Baryterdesalzen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurer Baryterde hervor, dessen Menge durch einen Zusatz von Ammoniak nicht vermehrt wird, der aber in freier Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure auflöslich ist.

Eine Auflösung von Oxalsäure oder zweifach

oxalsaurem Kali giebt selbst in ziemlich concentrirten Auflösungen von neutralen Baryterdesalzen keinen Niederschlag. Nur wenn die Auflösungen sehr concentrirt sind, wird dadurch, doch vorzüglich erst nach einer Weile, ein Niederschlag von oxalsaurer Baryterde bewirkt. Beim Zusatz von Ammoniak entsteht aber ein weifser Niederschlag von oxalsaurer Baryterde. Ist indessen die Auflösung der Baryterdesalze sehr verdünnt, so bildet sich auch selbst dann kein Niederschlag.

Eine Auflösung von neutralem bernsteinsauren Ammoniak bringt in Auflösungen von neutralen Baryterdesalzen sogleich einen Niederschlag von bernsteinsaurer Baryterde hervor, wenn dieselben concentrirt sind; in verdünnten erst nach längerer Zeit. In Säuren ist dieser Niederschlag auflöslich.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so wie Auflösungen von Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid, bringen in Auflösungen von Baryterdesalzen keine Neiderschläge hervor.

Von den im Wasser auflöslichen Salzen der Baryterde mit unorganischen Säuren läfst sich beim Zutritt der Luft nur Chlorbaryum, ohne Zersetzung zu erleiden, glühen. — Die Auflösungen der neutralen Baryterdesalze lassen das Lackmuspapier unverändert, ausgenommen die des Schwefelbaryums, welche das rothe Lackmuspapier bläuet.

Die Baryterde bildet mit den meisten Säuren, wie mit der Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Borsäure, Kohlensäure u. s. w., Salze, die im Wasser unlöslich oder schwerlöslich sind. Es lösen sich diese jedoch fast alle in freier Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auf; nur die schwefelsaure Baryterde ist auch in diesen Säuren unlöslich. Man erkennt daher in diesen sauren Auflösungen die Gegenwart der Baryterde dadurch, dafs durch hinzugesetzte verdünnte Schwefelsäure ein Niederschlag entsteht. Wegen dieser Eigenschaft kann

die Baryterde nur mit der Strontianerde, und allenfalls auch mit der Kalkerde verwechselt werden. — Um in der schwefelsauren Baryterde die Gegenwart der Baryterde zu entdecken, übergiefst man etwas davon im gepulverten Zustande mit Wasser, und erhitzt dies bis zum Kochen, um sich zu überzeugen, dafs es vollkommen unauflöslich darin ist; dann kocht man es mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron, und filtrirt darauf. Was beim Kochen ungelöst zurückgeblieben, übergiefst man nun mit Chlorwasserstoffsäure, filtrirt die Auflösung, und versetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entstehen wird. Wie die schwefelsaure Baryterde sich von der schwefelsauren Strontianerde unterscheidet, die sich beim Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali wie die schwefelsaure Baryterde verhält, wird weiter unten, S. 29., gezeigt werden.

Durch das Löthrohr kann man die Baryterde und die Salze derselben nicht mit Sicherheit von andern Substanzen unterscheiden. Die schwefelsaure Baryterde unterscheidet sich durch das Löthrohr von andern unlöslichen weifsen Niederschlägen dadurch, dafs sie, mit Flufsspath gemengt, auf Kohle leicht zu einem klaren Glase schmilzt, welches bei der Abkühlung emailweifs wird. Sie theilt indessen diese Eigenschaft mit der schwefelsauren Strontianerde und schwefelsauren Kalkerde.

Die Auflösungen der Baryterdesalze unterscheiden sich von denen der alkalischen Salze vorzüglich dadurch, dafs in ihnen durch Auflösungen von kohlensaurem Kali, so wie auch durch verdünnte Schwefelsäure, weifse Niederschläge hervorgebracht werden.

Wenn Baryterdesalze mit vielen organischen Substanzen in Auflösungen enthalten sind, so erhält man selbst in dunkel gefärbten Flüssigkeiten durch verdünnte

Schwefelsäure einen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde, wenn man die Auflösung vorher durch Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure sauer gemacht hat. Um sich nun in diesem erhaltenen Niederschlage von der Gegenwart der Baryterde ganz sicher zu überzeugen, behandelt man ihn auf die Weise, wie es vorher gezeigt worden ist. Um in breiartigen oder festen organischen Substanzen die Gegenwart der Baryterde zu entdecken, digerirt man sie mit Wasser, das durch Salpetersäure sauer gemacht worden ist; darauf filtrirt man die Flüssigkeit ab, und versetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure. — Ist hingegen schwefelsaure Baryterde mit festen oder breiartigen organischen Substanzen gemengt, die sich im reinen Wasser nicht auflösen lassen, so ist es am besten, die ganze Masse in einem hessischen Tiegel nach und nach vorsichtig zu erhitzen, und dann so stark zu glühen, dafs durch die entstandene Kohle die schwefelsaure Baryterde in Schwefelbaryum verwandelt wird. Nach dem Erkalten kocht man dann die geglühte Masse mit Wasser aus, zersetzt die Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure, und findet dann sehr leicht durch verdünnte Schwefelsäure die Gegenwart der Baryterde. Sind die organischen Substanzen, mit denen die schwefelsaure Baryterde gemengt ist, im Wasser löslich, so trennt man sie dadurch von derselben, und prüft diese dann auf die vorhin angegebene Weise.

6. Strontianerde.

Im reinen Zustande verhält sich die Strontianerde der Baryterde sehr ähnlich. Dasselbe gilt auch von dem Hydrat der Strontianerde, nur ist dies im Wasser schwerlöslicher als das der Baryterde, weshalb auch die Auflösung desselben in Wasser weniger ätzend schmeckt. Im Uebrigen verhalten sich die Auflösungen beider sehr ähnlich.

Die Auflösung der Strontianerde verhält sich, wenn

sie durch eine Säure, z. B. durch Chlorwasserstoffsäure, gesättigt worden ist, eben so wie die Auflösungen der in Wasser löslichen Strontianerdesalze.

In diesen wird durch verdünnte Schwefelsäure, oder durch Auflösungen schwefelsaurer Salze, ein weifser Niederschlag von schwefelsaurer Strontianerde gebildet, der in verdünnten freien Säuren unauflöslich ist. Selbst kleine Mengen eines Strontianerdesalzes geben mit Schwefelsäure einen weifsen Niederschlag, der aber dann erst nach einiger Zeit entsteht, besonders wenn in der Auflösung sehr viel von einer freien Säure enthalten ist. Die schwefelsaure Strontianerde ist indessen nicht so unlöslich im Wasser wie die schwefelsaure Baryterde. Hat man die Auflösung eines Strontianerdesalzes mit Schwefelsäure versetzt, aber nicht vollständig gefällt, so dafs noch unzersetztes Strontianerdesalz vorhanden ist, und das Ganze vor dem Filtriren längere Zeit stehen lassen: so wird in der abfiltrirten klaren Flüssigkeit durch die Auflösung eines Baryterdesalzes ein geringer weifser Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde gebildet. Hierdurch kann man Baryterde von Strontianerde unterscheiden.

Eine Auflösung von einfach chromsaurem Kali trübt zwar die Auflösung eines Strontianerdesalzes nicht sogleich, setzt aber nach längerer Zeit einen krystallinischen gelben Niederschlag von chromsaurer Strontianerde ab, der in Salpetersäure leicht auflöslich ist. Eine Auflösung von zweifach chromsaurem Kali bringt in den Auflösungen der Strontianerdesalze keine Fällung hervor.

Kieselfluorwasserstoffsäure bewirkt in Auflösungen von Strontianerdesalzen, selbst nach langer Zeit, keine Fällung.

Auch Ueberchlorsäure erzeugt darin keinen Niederschlag.

Auflösungen von Kali und Ammoniak, von einfach und zweifach kohlensaurem Kali, von koh-

lensaurem Ammoniak und phosphorsaurem Natron verhalten sich gegen die Auflösungen der Strontianerdesalze eben so wie gegen die der Baryterdesalze.

Eine Auflösung von Oxalsäure und von zweifach oxalsaurem Kali trübt die neutrale Auflösung eines Strontianerdesalzes, wenn sie sehr verdünnt ist, zwar nicht sogleich, aber doch nach einer Weile. Durch einen Zusatz von Ammoniak wird dieser Niederschlag von oxalsaurer Strontianerde sehr bedeutend vermehrt. Wenn die Strontianerdeauflösung so verdünnt ist, dafs durch Oxalsäure im ersten Augenblick kein Niederschlag gebildet wird, so entsteht er sogleich, wenn Ammoniak hinzugefügt wird.

Eine Auflösung von neutralem bernsteinsauren Ammoniak bringt in Auflösungen von neutralen Strontianerdesalzen keinen Niederschlag hervor. Sind dieselben concentrirt, so erfolgt indessen ein Niederschlag von bernsteinsaurer Strontianerde, aber nicht sogleich, sondern erst nach längerer Zeit. In Säuren ist dieser Niederschlag auflöslich. Man kann hierdurch Auflösungen von Strontianerde von denen der Baryterde unterscheiden.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so wie Auflösungen von Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid, bringen in Strontianerdeauflösungen keine Niederschläge hervor.

Die auflöslichen Salze der Strontianerde verhalten sich beim Glühen wie die auflöslichen Salze der Baryterde. — Auch gegen Lackmuspapier verhalten sich die Auflösungen derselben gleich.

Löst man die Salze der Strontianerde in Alkohol auf, oder übergiefst man sie, wenn sie unlöslich darin sind, im gepulverten Zustande mit Alkohol, so brennt dieser, wenn er angezündet wird, mit einer carminrothen Flamme; die Färbung der Flamme ist vorzüglich dann sehr deutlich, wenn das Ganze umgerührt wird, oder wenn der Alkohol beinahe abgebrannt ist. Hierdurch kann man

die Salze der Strontianerde besonders gut von denen der Baryterde unterscheiden.

Die Strontianerde bildet in Wasser unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen mit den meisten von den Säuren, mit welchen die Baryterde solche Salze bildet. Diese sind ebenfalls in freier Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auflöslich, ausgenommen die schwefelsaure Strontianerde, welche sich darin nicht auflöst; es wird daher in sauren Auflösungen die Gegenwart der Strontianerde durch verdünnte Schwefelsäure entdeckt. Um die schwefelsaure Strontianerde von der schwefelsauren Baryterde, mit welcher sie viele Aehnlichkeit hat, zu unterscheiden, zerlegt man sie durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron, und behandelt den beim Kochen ungelöst gebliebenen Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure; man verdünnt nun die saure Flüssigkeit durch Wasser, filtrirt sie, und setzt dann Kieselfluorwasserstoffsäure zu derselben, wodurch kein Niederschlag entsteht, wenn die untersuchte Verbindung aus schwefelsaurer Strontianerde bestand. — Man kann auch die filtrirte chlorwasserstoffsaure Auflösung zur Trocknifs abdampfen, und den Rückstand mit Alkohol übergiefsen, um durch die carminrothe Färbung der Flamme sich noch sicherer von der Gegenwart der Strontianerde zu überzeugen.

Durch das Löthrohr läfst sich nur in einigen Strontianerdesalzen die Gegenwart der Strontianerde deutlich erkennen. Schwefelsaure Strontianerde in Krystallsplittern zwischen einer Zange mit Platinspitzen der Spitze der innern Löthrohrflamme ausgesetzt, färbt, nach längerem Blasen, die äufsere Flamme deutlich, aber nicht stark, carminroth; auch ist dies bei hellem Tageslicht weniger gut zu bemerken. Wird Chlorstrontium auf einem zu einem Oehr gebogenen Platindraht auf dieselbe Weise erhitzt, so färbt sich in den ersten Augenblicken die ganze Löthrohrflamme stark carminroth; wenn aber das Salz

geschmolzen ist, so ist keine Färbung der Flamme mehr zu bemerken, wodurch sich Chlorstrontium und Chlorlithium vor dem Löthrohr unterscheiden lassen. Ein Gehalt von Chlorbaryum im Chlorstrontium verhindert die carminrothe Färbung der Löthrohrflamme. — Die schwefelsaure Strontianerde schmilzt mit Flufsspath auf Kohle durch die Löthrohrflamme leicht zu einer Perle, welche beim Erkalten emailweifs wird.

Die Strontianerde unterscheidet sich in den Auflösungen ihrer Salze von den Auflösungen der alkalischen Salze eben so wie die Baryterde von denselben. Von dieser unterscheidet sie sich besonders durch ihr Verhalten gegen Kieselfluorwasserstoffsäure, und dadurch, dafs die Salze der Baryterde, mit Alkohol übergossen, der Flamme desselben durchaus keine rothe Farbe mittheilen.

Ist Strontianerde mit organischen Substanzen gemengt, so kann man die Gegenwart derselben auf dieselbe Weise finden, wie die der Baryterde, wenn diese mit organischen Substanzen zusammen vorkommt.

7. Kalkerde.

Im reinen Zustande ist die Kalkerde weifs und leicht zerreiblich. Wird sie mit etwas Wasser übergossen, so erhitzt sie sich stark, und zerfällt zu einem weifsen Pulver, dessen Volum das der angewandten Kalkerde sehr übertrifft. Setzt man zu dem entstandenen Kalkerdehydrat noch mehr Wasser, so bildet es ein milchartiges Gemenge; es ist eine äufserst bedeutende Menge Wasser nothwendig, um eine geringe Menge von Kalkerdehydrat aufzulösen. Diese Auflösung schmeckt schwach ätzend, und färbt rothes Lackmuspapier blau; sie zieht aus der Luft Kohlensäure an, und bekommt dann auf der Oberfläche eine Haut von unlöslicher kohlensaurer Kalkerde, die nach längerer Zeit zu Boden fällt, aber immer auf's

Neue gebildet wird, bis endlich alle Kalkerde als kohlensaure Kalkerde vollständig aus der Auflösung gefällt worden ist. — Sowohl die reine Kalkerde als das Hydrat derselben schmilzt nicht.

Die Auflösung der Kalkerde in Säuren verhält sich wie die Auflösungen der in Wasser leichtlöslichen Kalkerdesalze.

In verdünnten Auflösungen der Kalkerdesalze wird durch verdünnte Schwefelsäure, oder durch Auflösungen schwefelsaurer Salze, kein Niederschlag hervorgebracht. Ist die Auflösung eines Kalkerdesalzes weniger verdünnt, so wird durch Schwefelsäure, wenn auch nicht sogleich, aber doch nach einiger Zeit, eine Fällung von schwefelsaurer Kalkerde bewirkt. In concentrirten Auflösungen der Kalkerdesalze entsteht durch Schwefelsäure sogleich ein Niederschlag von schwefelsaurer Kalkerde, der weit voluminöser ist, als der von schwefelsaurer Strontianerde und schwefelsaurer Baryterde, und der durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure nicht bedeutend aufgelöst wird. Hat man zu der Auflösung eines Kalkerdesalzes nur so viel verdünnte Schwefelsäure gesetzt, dafs noch unzersetztes Kalkerdesalz vorhanden ist, und das Ganze vor dem Filtriren längere Zeit stehen lassen, so entstehen in der filtrirten klaren Auflösung durch Auflösungen von Strontianerde- oder Baryterdesalzen Niederschläge von schwefelsaurer Strontianerde oder schwefelsaurer Baryterde. — Durch eine in der Kälte bereitete Auflösung von schwefelsaurem Kali wird in den Auflösungen der neutralen Kalkerdesalze, selbst wenn dieselben sehr concentrirt sind, kein Niederschlag gebildet, wenigstens nicht sogleich, und bei verdünnten Auflösungen auch dann nicht. Da indessen in Auflösungen der Baryterdesalze sogleich eine Fällung von schwefelsaurer Baryterde durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kali erzeugt wird, so kann man sich einer Auflösung dieses Salzes mit mehr Vortheil zur Unterschei-

dung der Baryterde von der Kalkerde bedienen, als der verdünnten Schwefelsäure, wenn diese von keiner genau bestimmten Stärke ist.

Auflösungen von einfach und von doppelt chromsaurem Kali bringen in den Auflösungen der Kalkerdesalze keinen Niederschlag hervor.

Kieselfluorwasserstoffsäure so wie Ueberchlorsäure bewirken in Auflösungen von Kalkerdesalzen keinen Niederschlag.

Auflösungen von Kali und Ammoniak, von einfach und zweifach kohlensaurem Kali, von kohlensaurem Ammoniak und von phosphorsaurem Natron, verhalten sich gegen die Auflösungen der Kalkerdesalze wie gegen die der Baryterde- und Strontianerdesalze.

Eine Auflösung von Oxalsäure und von zweifach oxalsaurem Kali bringt selbst in sehr verdünnten neutralen Kalkerdeauflösungen einen weifsen Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde hervor, der durch längeres Stehen, und vorzüglich durch Zusatz von Ammoniak, zur Sättigung der freien Säure, noch vergröfsert wird. In freier Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure löst sich dieser Niederschlag leicht auf, in Essigsäure, selbst in concentrirter, ist er nur wenig löslich. — Setzt man zu der Auflösung eines Baryterde- oder Strontianerdesalzes so viel einer Auflösung von Oxalsäure oder von zweifach oxalsaurem Kali, dafs das Baryterde- oder Strontianerdesalz noch im Ueberschufs vorhanden bleibt, und läfst das Ganze so lange stehen, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt, so wird in der davon abfiltrirten Flüssigkeit durch die Auflösung eines Kalkerdesalzes ein Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde hervorgebracht. Hierdurch kann ein auflösliches Baryterde- oder Strontianerdesalz von einem Kalkerdesalz unterschieden werden.

Eine Auflösung von neutralem bernsteinsauren Ammoniak bringt in neutralen Kalkerdesalzauflösungen kei-

keinen Niederschlag hervor. Sind diese sehr concentrirt, so bilden sich nach längerer Zeit Krystalle von bernsteinsaurer Kalkerde.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so wie Auflösungen von Kaliumeisencyanür und von Kaliumeisencyanid, bewirken in den Auflösungen der Kalkerdesalze keinen Niederschlag.

Die auflöslichen Salze der Kalkerde verhalten sich beim Glühen wie die auflöslichen Salze der Baryterde. — Auch gegen Lackmuspapier verhalten sich die Auflösungen derselben gleich.

Uebergiefst man die auflöslichen Kalkerdesalze mit Alkohol und zündet diesen an, so hat die Flamme desselben eine rothe Farbe, die viel Aehnlichkeit mit der hat, welche Strontianerdesalze der Alkoholflamme ertheilen. Hierdurch kann man daher Kalkerdesalze nicht von Strontianerdesalzen, wohl aber von Baryterdesalzen unterscheiden.

Die Kalkerde giebt mit den Säuren Salze, die in Wasser unlöslich oder schwerlöslich sind, mit welchen Baryterde und Strontianerde solche Verbindungen bilden. Diese sind gleichfalls in freier Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auflöslich, doch macht die schwefelsaure Kalkerde eine Ausnahme, da diese nur wenig löslich darin ist. In den sauren Auflösungen der Kalkerdesalze, die nicht zu stark verdünnt sind, kann die Gegenwart der Kalkerde durch Schwefelsäure erkannt werden, da durch diese, wenn auch nicht gleich, doch nach einiger Zeit ein Niederschlag gebildet wird, und zwar am besten dann, wenn man die Flüssigkeit mit Alkohol verdünnt, weil selbst im wasserhaltigen Weingeist die schwefelsaure Kalkerde unlöslich ist. Um die gefällte schwefelsaure Kalkerde von der schwefelsauren Baryterde und Strontianerde zu unterscheiden, verfährt man auf folgende Weise: Man wäscht den Niederschlag gut aus und kocht ihn dann mit vielem Wasser. Darauf filtrirt man, und theilt die filtrirte

Auflösung in zwei Theile; zu dem einen Theile derselben setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, und zu dem andern eine Auflösung eines oxalsauren Salzes. Entsteht in beiden Fällen ein weifser Niederschlag, und ist der erstere in Chlorwasserstoffsäure unauflöslich, so ist die Base in dem schwefelsauren Salze Kalkerde.

Durch das Löthrohr läfst sich nur in einigen wenigen Kalkerdesalzen die Gegenwart der Kalkerde deutlich und zwar auf eine ähnliche Weise wie die Strontianerde in den Strontianerdesalzen entdecken. Chlorcalcium verhält sich nämlich wie Chlorstrontium, wenn es auf einem zu einem Oehr gebogenen Platindraht erhitzt wird, doch wird dadurch die Löthrohrflamme weniger stark carminroth gefärbt, als durch Chlorstrontium; ist das Salz geschmolzen, so läfst sich ebenfalls keine Färbung der Flamme mehr bemerken. Ein Gehalt von Chlorbaryum im Chlorcalcium verhindert die carminrothe Färbung der Flamme. Reine Kalkerde und kohlensaure Kalkerde leuchten sehr stark, wenn die Löthrohrflamme auf sie gerichtet wird. — Die schwefelsaure Kalkerde schmilzt mit Flufsspath auf Kohle durch die Löthrohrflamme zu einer Perle, welche durch die Abkühlung emailweifs wird.

Die Auflösungen der Kalkerdesalze unterscheiden sich von denen der alkalischen Salze eben so wie die Auflösungen der Baryterdesalze. Von der Baryterde unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen Kieselfluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, und von der Strontianerde durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure.

Wenn die Auflösung eines Kalkerdesalzes mit vielen organischen Substanzen gemengt, und dadurch ganz dunkel gefärbt ist, so versetzt man sie, um die Gegenwart der Kalkerde darin zu entdecken, mit einer Auflösung von dem im Handel vorkommenden zweifach oxalsauren Kali, und thut noch etwas Ammoniak hinzu; vor-

her mufs aber die Auflösung, wenn sie sauer ist, durch Ammoniak, oder, wenn sie stark alkalisch ist, durch Chlorwasserstoffsäure neutral gemacht werden. Es wird dann oxalsaure Kalkerde gefällt, die oft stark gefärbt sein kann. Man läfst diese trocknen und glüht sie dann, wodurch sie in kohlensaure Kalkerde verwandelt wird. Darauf löst man sie in Chlorwasserstoffsäure auf, und in dieser Auflösung kann man sich nun sicher von der Gegenwart der Kalkerde überzeugen. Ist Kalkerde oder ein Kalkerdesalz mit festen oder breiartigen organischen Substanzen gemengt, so ist es am besten, die Masse mit Wasser zu behandeln, welches durch Salpetersäure sauer gemacht worden ist. In der filtrirten Flüssigkeit findet man dann die Gegenwart der Kalkerde auf die eben angeführte Weise. — Wenn hingegen schwefelsaure Kalkerde mit festen oder breiartigen organischen Substanzen gemengt ist, die sich in reinem Wasser nicht auflösen lassen, so behandelt man die Masse auf ähnliche Weise, wie es S. 26. bei der schwefelsauren Baryterde unter denselben Umständen angegeben ist. Die geglühte Masse wird aber nicht erst mit Wasser ausgekocht, sondern unmittelbar mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, weil das entstandene Schwefelcalcium im Wasser sehr schwerlöslich ist.

8. Talkerde.

Im reinen Zustande ist die Talkerde ein weifses Pulver, welches sich in Wasser sehr wenig auflöst und unschmelzbar ist. Wird es auf rothes Lackmuspapier gelegt und befeuchtet, so bläut es dasselbe. Mit etwas Wasser gemengt, erhitzt es sich nicht.

Verdünnte Schwefelsäure bewirkt in den concentrirten Auflösungen der Talkerdesalze keinen Niederschlag.

Kieselfluorwasserstoffsäure und Ueberchlorsäure ebenfalls nicht.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösun-

gen der neutralen Talkerdesalze einen voluminösen flockigen Niederschlag von Talkerdehydrat hervor, der durch Verdünnung mit Wasser nicht verschwindet. Hat man vorher die Talkerdeauflösung mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak vermischt, und darauf Kali hinzugesetzt, so ist der Niederschlag weit unbedeutender. Eben so verschwindet der Niederschlag fast gröfstentheils, wenn man eine Talkerdeauflösung mit Kali versetzt, und dann eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak hinzufügt. Wird dann aber das Ganze gekocht, so entsteht der Niederschlag von Talkerdehydrat immer, wenn Kali im Ueberschufs vorhanden ist.

Ammoniak bringt in neutralen Talkerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von Talkerdehydrat hervor, der durch eine hinzugefügte Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak vollständig verschwindet. Setzt man zu einer neutralen Talkerdeauflösung eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, und fügt dann Ammoniak hinzu, so entsteht kein Niederschlag, wenn die Menge des hinzugesetzten Chlorwasserstoff-Ammoniaks nicht zu gering gewesen ist. Ist die Auflösung des Talkerdesalzes nicht neutral, sondern enthält sie eine freie Säure, so wird durch überschüssig hinzugesetztes Ammoniak ebenfalls keine Fällung bewirkt, wenn die Menge der freien Säure nicht zu gering gewesen ist.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in neutralen Talkerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von basisch kohlensaurer Talkerde hervor, der vollständig verschwindet, wenn eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt wird. Es entsteht durch einfach kohlensaures Kali kein Niederschlag, wenn die Talkerdeauflösung vor dem Hinzufügen des kohlensauren Kali's mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak vermischt worden ist. Wird indessen in beiden Fällen die Auflösung gekocht, und ist die Menge des hinzugefügten kohlensauren Kali's nicht

zu gering, so entsteht ein voluminöser Niederschlag. Enthält eine Auflösung eines Talkerdesalzes viel freie Säure, und ist die Auflösung nicht zu concentrirt, so entsteht durch kohlensaures Kali kein Niederschlag; durch Kochen wird dann jedoch eine Fällung von basisch kohlensaurer Talkerde erhalten.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali giebt selbst in concentrirten neutralen Auflösungen von Talkerdesalzen keinen Niederschlag. Wird hingegen das Ganze anhaltend gekocht, so entsteht unter Entwickelung von Kohlensäure ein Niederschlag von basisch kohlensaurer Talkerde.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verursacht in Talkerdeauflösungen keinen Niederschlag. Wird aber das Ganze gekocht, so entsteht ein Niederschlag von basisch kohlensaurer Talkerde, der verschwindet, wenn eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt wird.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in concentrirten neutralen Talkerdeauflösungen einen Niederschlag von phosphorsaurer Talkerde hervor; hingegen in ziemlich verdünnten Auflösungen in der Kälte nicht. Wird aber dann das Ganze gekocht, so entsteht ein Niederschlag von phosphorsaurer Talkerde, der beim Erkalten nicht wieder verschwindet. Hat man eine Auflösung von phosphorsaurem Natron mit einer neutralen Talkerdeauflösung vermischt, und ist diese Mischung so verdünnt, dafs in der Kälte keine Fällung entsteht, so erhält man sogleich, wenn Ammoniak oder auch kohlensaures Ammoniak hinzugefügt wird, einen Niederschlag von basisch phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde.

Auflösungen von Oxalsäure und zweifach oxalsaurem Kali bilden in neutralen Talkerdeauflösungen keinen Niederschlag. Ist die Menge der hinzugesetzten Auflösung von Oxalsäure oder von oxalsaurem Salze nicht sehr bedeutend, so entsteht durch im Uebermaafs hinzu-

gesetztes Ammoniak selbst dann ein Niederschlag von oxalsaurer Talkerde, wenn die Auflösung vorher mit vielem Wasser verdünnt worden ist. Hat man aber zu der Talkerdeauflösung eine grofse Menge einer Auflösung von Oxalsäure oder von zweifach oxalsaurem Kali hinzugefügt, oder war die Auflösung des Talkerdesalzes nicht neutral, sondern enthielt sie eine freie Säure, so bringt Ammoniak, im Uebermaafs hinzugefügt, selbst in sehr concentrirten Auflösungen, keine Trübung hervor.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in Talkerdeauflösungen keinen Niederschlag hervor, wenn sie nicht aufserordentlich concentrirt sind. Entsteht in neutralen Talkerdeauflösungen durch dieses Reagens ein Niederschlag, so enthält das Schwefelwasserstoff-Ammoniak gewöhnlich sehr viel freies Ammoniak.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid bewirken in Talkerdeauflösungen keinen Niederschlag.

Von den in Wasser leicht auflöslichen Talkerdesalzen kann beim Zutritt der Luft, ohne eine Zersetzung zu erleiden, nur schwefelsaure Talkerde geglüht werden. — Die Auflösungen der neutralen Salze der Talkerde lassen das Lackmuspapier unverändert.

Die Talkerde bildet mit sehr vielen Säuren Salze, die in Wasser unlöslich oder schwerlöslich sind, z. B. mit der Phosphorsäure, Arseniksäure, Kohlensäure, Borsäure. Diese sind alle in Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure löslich. Einige saure Salze derselben lösen sich, wenn sie geglüht worden sind, nur dann darin auf, wenn man sie vorher mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Sieden erhitzt; von dieser Art ist z. B. die saure phosphorsaure Talkerde. Um in den sauren Auflösungen der Talkerdesalze die Gegenwart der Talkerde zu finden, mufs man diese mit einem Ueberschufs einer Auflösung von Kali, oft ziemlich lange, kochen; es wird dann die Talkerde als Hydrat gefällt, während sich die Säure,

die mit ihr verbunden war, so wie die, welche zum Auflösen genommen wurde, mit dem Kali verbindet und in der Auflösung bleibt. Die gefällte und ausgesüfste Talkerde wird durch das Löthrohr geprüft oder in einer Säure, z. B. in Chlorwasserstoffsäure oder in verdünnter Schwefelsäure, aufgelöst, um in dieser Auflösung als Talkerde erkannt zu werden.

Die Salze der Talkerde kann man noch dadurch erkennen, dafs man eine kleine Probe davon auf Kohle durch die Flamme des Löthrohrs glüht, sie sodann mit einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet, und wiederum stark durch die Löthrohrflamme erhitzt; es bekömmt dann die Probe da, wo sie mit salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet worden ist, eine blafsrothe Farbe, was bei Körpern, die keine Talkerde enthalten, nicht der Fall ist. Reine Talkerde oder kohlensaure Talkerde giebt ebenfalls, wenn sie mit Wasser zu einem Brei gemengt, dieser auf Kohle ausgebreitet und geglüht worden ist, mit Kobaltauflösung eine rothe Farbe. — Die Gegenwart von Metalloxyden, Alkalien und Erden läfst die Reaction der Kobaltauflösung nicht zu; Kieselsäure hingegen verhindert dieselbe nicht. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 73.)

Die Auflösungen der neutralen Salze der Talkerde unterscheiden sich von denen der alkalischen Salze dadurch, dafs in ihnen durch Ammoniak und durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali weifse Niederschläge entstehen; von den Auflösungen der Baryterde-, Strontianerde- und Kalkerdesalze aber dadurch, dafs in diesen Ammoniak keinen Niederschlag hervorbringt.

Die sauren Auflösungen der Talkerde unterscheiden sich von denen der Kali-, Natron- und Ammoniaksalze dadurch, dafs in ihnen, wenn sie mit Ammoniak übersättigt worden sind, durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron ein weifser Niederschlag entsteht; von den

Auflösungen der Lithionsalze dadurch, dafs in ihnen durch einen Ueberschufs von Kali, vorzüglich wenn das Ganze gekocht wird, ein Niederschlag entsteht; von den Auflösungen der Baryterde- und Strontianerdesalze dadurch, dafs verdünnte Schwefelsäure in ihnen keinen Niederschlag hervorbringt, und von den Auflösungen der Kalkerdesalze durch ihr Verhalten gegen Auflösungen von Oxalsäure.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen kann oft die Fällung der Talkerde durch Alkalien aus ihren Auflösungen, wenigstens zum Theil verhindern; indessen auch bei Anwesenheit kleiner Mengen von Talkerde und grofser Mengen von organischen Substanzen wird erstere aus den Auflösungen durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron und einem Zusatze von Ammoniak gefällt.

9. Thonerde.

Die Thonerde ist im reinen Zustande weifs, oft aber auch, wenn sie durch gelindes Trocknen des Hydrats erhalten worden ist, schwach gelblich und hornartig. Im Wasser ist sie unlöslich, in Säuren löst sie sich aber leicht auf, wenn sie nicht vorher geglüht worden ist. Durch's Glühen wird sie indessen schwerlöslich, und in manchen Säuren beinahe unlöslich. Am besten wird sie dann durch Digestion mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, die mit sehr wenigem Wasser verdünnt worden ist, oder auch durch Erhitzen mit etwas verdünnter Schwefelsäure aufgelöst.

In den Auflösungen der Thonerdesalze wird durch keine freie Säure, auch nicht durch Kieselfluorwasserstoffsäure, eine Fällung bewirkt.

Eine Auflösung von Kali bringt in den neutralen Auflösungen der Thonerdesalze einen volumiönsen Nie-

derschlag von Thonerdehydrat hervor, der sich aber vollkommen auflöst, wenn das Kali im Uebermaafs hinzugesetzt wird. In einer solchen Auflösung entsteht durch eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak ein Niederschlag von Thonerdehydrat.

Ammoniak bringt in den Auflösungen der Thonerdesalze einen voluminösen Niederschlag von Thonerdehydrat hervor, der in überschüssig hinzugesetztem Ammoniak unlöslich ist. Die Gegenwart von Chlorwasserstoff-Ammoniak hindert die Entstehung dieses Niederschlages, so wie die der durch die folgenden Reagentien bewirkten Niederschläge, durchaus nicht, wodurch die Thonerdesalze nicht mit den Salzen der Talkerde verwechselt werden können.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in den Auflösungen der Thonerdesalze denselben voluminösen Niederschlag von Thonerdehydrat, wie Ammoniak, hervor; auch ist dieser ebenfalls unlöslich oder fast unlöslich im überschüssig hinzugesetzten Fällungsmittel. War die Auflösung concentrirt, so findet auch bei neutralen Thonerdeauflösungen ein Brausen statt, welches durch das entweichende Kohlensäuregas entsteht.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bewirkt dasselbe, nur ist das Brausen vom entweichenden Kohlensäuregas noch stärker.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in neutralen Thonerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von phosphorsaurer Thonerde, der, wie die übrigen Niederschläge, in Säuren und in einer Auflösung von Kali auflöslich ist.

Auflösungen von Oxalsäure und neutralen oxalsauren Salzen bewirken in neutralen Thonerdeauflösungen keine Fällung.

Setzt man zu einer Auflösung von Thonerde Kali im reinen oder kohlensauren Zustande, und dann so viel Schwefelsäure, dafs diese etwas vorwaltet, so bilden sich nach einiger Zeit Krystalle von Alaun, wenn die Auflösung der Thonerde nicht zu sehr verdünnt war. Ist dies der Fall, so mufs sie vorher durch Abdampfen concentrirt werden, wenn sich in derselben durch Zusatz von Kali und Schwefelsäure Alaunkrystalle bilden sollen. — Auch Ammoniak bringt unter gleichen Umständen, wie Kali, Alaunkrystalle in Thonerdeauflösungen hervor.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid bilden in Thonerdeauflösungen keinen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in neutralen Thonerdeauflösungen einen Niederschlag von Thonerdehydrat hervor, während Schwefelwasserstoffgas frei wird und, bei sehr concentrirten Auflösungen, unter Brausen entweicht. Da dieser Niederschlag aus reinem Thonerdehydrat besteht, so ist er in einer Auflösung von Kali auflöslich.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in neutralen Thonerdeauflösungen keine Fällung; auch in Auflösungen von Thonerde in Kali wird durch Schwefelwasserstoffgas kein Niederschlag gebildet.

Die neutralen auflöslichen Salze der Thonerde röthen blaues Lackmuspapier. Die in Wasser auflöslichen Thonerdesalze werden durch Glühen zersetzt.

Die Thonerde bildet mit sehr vielen Säuren Salze, die im neutralen Zustande in Wasser unlöslich sind, wie z. B. mit der Phosphorsäure, Arseniksäure u. s. w. Im ungeglühten Zustande werden diese durch freie Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, so wie auch durch eine Auflösung von Kali, sehr leicht aufgelöst. Da die Auflösungen der phosphorsauren, arseniksauren u. s. w.

Thonerde in Säuren und in einer Auflösung von Kali sich gegen Reagentien fast eben so verhalten, wie eine Auflösung von reiner Thonerde, so können jene Salze leicht mit reiner Thonerde verwechselt werden. Man mufs sie daher, um sie von letzterer zu unterscheiden, auf die Säuren prüfen, die mit der Thonerde verbunden sein können. Dies geschieht auf eine Weise, wie es weiter unten bei diesen wird gezeigt werden.

Durch das Löthrohr kann die Thonerde im reinen Zustande, und auch in den meisten ihrer Verbindungen, vorzüglich wenn diese nicht leicht schmelzbar sind, sehr gut erkannt werden. Wird nämlich eine kleine Probe davon durch die Flamme des Löthrohrs auf Kohle geglüht, und dann mit einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet, so erhält sie, wenn man sie von Neuem stark erhitzt, eine schöne blaue Farbe, was bei Körpern, die keine Thonerde enthalten, nicht der Fall ist. Die schöne blaue Farbe erscheint nur beim Tageslicht rein blau, beim Kerzenlicht ist sie schmutzigviolett. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 74.)

Die Thonerdesalze unterscheiden sich in ihren Auflösungen von den alkalischen Salzen dadurch, dafs in ihnen durch Ammoniak ein Niederschlag entsteht; von den Auflösungen der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde dadurch, dafs in diesen durch Ammoniak kein Niederschlag entsteht, wohl aber durch Schwefelsäure, wenn wenigstens die Kalkerdeauflösung nicht zu sehr verdünnt ist. Von den Auflösungen der Talkerde unterscheiden sich die der Thonerde durch das Verhalten gegen Auflösungen von Kali und Chlorwasserstoff-Ammoniak.

In einer Auflösung von Thonerde, die viel organische Substanzen enthält, und zwar solche, die beim Er-

hitzen sich nicht unzersetzt verflüchtigen, sondern dadurch zerstört werden und eine grofse Menge Kohle hinterlassen, kann die Gegenwart der Thonerde durch die gewöhnlichen Reagentien oft gar nicht entdeckt werden, selbst wenn die Flüssigkeit fast gar nicht gefärbt ist. Ammoniak, so wie Auflösungen von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Ammoniak, bewirken in solchen Auflösungen keine Fällung der Thonerde, wenn man sie auch in einem sehr grofsen Ueberschusse hinzusetzt; auch selbst durch Kali und Schwefelsäure werden in ihnen schwer Alaunkrystalle gebildet. Man kann daher in Auflösungen, die viele organische Substanzen enthalten, die Gegenwart der Thonerde nur dadurch finden, dafs man die Auflösung bis zur Trocknifs abdampft und den Rückstand glüht, wodurch die organischen Substanzen zerstört werden. Nach dem Glühen digerirt man den Rückstand mit einer Säure, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, und prüft nun die filtrirte Auflösung durch die gewöhnlichen Reagentien auf Thonerde. — Ist Thonerde in festen oder breiartigen organischen Substanzen enthalten, so müssen diese ebenfalls durch's Glühen zerstört werden, worauf man dann die Gegenwart der Thonerde auf dieselbe Weise findet.

10. Beryllerde.

Die Beryllerde ist in ihrem reinen Zustande weifs und in Wasser unlöslich; in Säuren löst sie sich auf, doch weniger gut, wenn sie geglüht worden ist.

Durch freie Säuren wird in Beryllerdeauflösungen keine Fällung bewirkt, auch nicht durch Kieselfluorwasserstoffsäure.

Eine Auflösung von Kali bewirkt in denselben, wie in den Thonerdeauflösungen, einen voluminösen Niederschlag von Beryllerdehydrat, der in einem Uebermaafse von Kali vollständig auflöslich ist. Durch eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak wird in einer solchen

Auflösung ein Niederschlag von Beryllerdehydrat hervorgebracht.

Ammoniak fällt in Beryllerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von Beryllerdehydrat, der in überschüssig hinzugesetztem Ammoniak unlöslich ist. Durch eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak wird die Entstehung dieses Niederschlages, so wie die der durch die folgenden Reagentien bewirkten, nicht gehindert.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in Beryllerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von kohlensaurer Beryllerde, der sich in einem grofsen Uebermaafse des Fällungsmittels auflöst.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali verhält sich eben so.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich wie das kohlensaure Kali, nur löst sich die gefällte kohlensaure Beryllerde leichter im kohlensauren Ammoniak als im kohlensauren Kali auf. Durch Kochen der Auflösung wird die kohlensaure Beryllerde aus derselben gefällt.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt in Beryllerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von phosphorsaurer Beryllerde.

Auflösungen von Oxalsäure und von oxalsauren Salzen bringen in Beryllerdeauflösungen keinen Niederschlag hervor.

Wenn man Kali zu einer Beryllerdeauflösung setzt und sie mit Schwefelsäure etwas übersättigt, so entstehen in derselben keine Krystalle von Alaun.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür und von Kaliumeisencyanid bilden in Beryllerdeauflösungen keinen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in neutralen Beryllerdeauflösungen einen Niederschlag von Beryllerdehydrat, der in einer Auflösung von Kali auflöslich ist.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in Beryllerdeauflösungen keinen Niederschlag hervor.

Das Lackmuspapier wird von den neutralen Beryllerdeauflösungen geröthet.

Die in Wasser auflöslichen Salze der Beryllerde werden durch Glühen zersetzt.

Die Beryllerde bildet mit sehr vielen Säuren Verbindungen, die im neutralen Zustande in Wasser unlöslich sind; diese sind oft, wie die entsprechenden Thonerdesalze, schwer von reiner Beryllerde zu unterscheiden.

Die Beryllerde und die meisten ihrer Verbindungen werden durch die Flamme des Löthrohrs, wenn man sie vorher mit salpetersaurer Kobaltauflösung befeuchtet hat, nicht blau, sondern dunkelgrau oder schwarz gefärbt.

Die Auflösungen der Beryllerde unterscheiden sich von den Auflösungen der alkalischen Salze, so wie von denen der Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde, eben so, wie sich die Auflösungen der Thonerde von denselben unterscheiden. Von diesen unterscheiden sich die Beryllerdeauflösungen durch ihr Verhalten gegen Auflösungen von kohlensauren Alkalien, besonders gegen die von kohlensaurem Ammoniak, ferner durch ihr Verhalten gegen Kali und Schwefelsäure, so wie (im festen Zustande) vor dem Löthrohr durch ihr Verhalten gegen salpetersaure Kobaltauflösung.

Enthält eine Auflösung der Beryllerde viele nicht flüchtige organische Substanzen, so kann in denselben die Gegenwart der Beryllerde durch die gewöhnlichen Reagentien eben so wenig erkannt werden, wie in demselben Fall die der Thonerde. Man mufs dann ebenfalls die Auflösung bis zur Trocknifs abdampfen, und den Rückstand nach dem Glühen mit Chlorwasserstoff-

säure behandeln, um in der Auflösung in dieser Säure die Gegenwart der Beryllerde zu finden.

11. Thorerde.

Wegen der grofsen Seltenheit der Thorerde habe ich nicht Gelegenheit gehabt, sie durch eigne Anschauung kennen zu lernen, und das Verhalten derselben gegen Reagentien zu prüfen. Das was hierüber gesagt worden ist, ist aus der Abhandlung von Berzelius, über die Thorerde (Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, Bd. XVI. S. 385.), entnommen worden.

Die Thorerde ist in ihrem reinen Zustande farbenlos, und nach dem Glühen in keiner andern Säure, als nur in concentrirter Schwefelsäure, die mit einem gleichen Gewicht Wasser verdünnt worden ist, und auch nur durch Erhitzung, löslich. Selbst wenn die Thorerde mit reinen oder mit kohlensauren Alkalien bis zum Glühen erhitzt worden ist, wird sie durch diese Behandlung nicht in Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure löslich, wie das doch sonst bei fast allen andern Oxyden der Fall ist, die nach dem Glühen in Säuren unauflöslich sind; die Säuren ziehen aus ihr nur die fremden Stoffe aus, mit denen sie verunreinigt sein kann, und welche aus der ohne Alkali geglühten Erde durch Säuren nicht ausgezogen werden können. — Das Hydrat der Thorerde dagegen löst sich im feuchten Zustande sehr leicht in Säuren auf; nach dem Trocknen hingegen schwerer und langsam.

Eine Auflösung von Kali bringt in Thorerdeauflösungen einen gelatinösen Niederschlag von Thorerdehydrat hervor, der aber leicht zusammen sinkt und in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich ist.

Ammoniak verhält sich eben so.

Auflösungen von kohlensaurem Kali und Ammoniak fällen in Thorerdeauflösungen einen Niederschlag von basisch kohlensaurer Thorerde, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist. Die Auf-

lösung geschieht ziemlich leicht, wenn die Auflösung des Fällungsmittels concentrirt ist, hingegen schwer, wenn man dieselbe zu sehr verdünnt hat.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bildet in Thorerdeauflösungen einen weifsen, flockigen Niederschlag von phosphorsaurer Thorerde, der in einem Ueberschufs von Phosphorsäure unlöslich ist.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in Thorerdeauflösungen einen weifsen, schweren, in einem Ueberschufs von Oxalsäure unlöslichen Niederschlag von oxalsaurer Thorerde hervor, der in andern freien und verdünnten Säuren nur höchst unbedeutend löslich ist.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kali trübt die Thorerdeauflösungen zwar langsam, fällt aber daraus die Thorerde als schwefelsaures Thorerde-Kali ganz heraus, wenn die Auflösung des schwefelsauren Kali's concentrirt war und im Ueberschufs vorhanden ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in einer neutralen Thorerdeauflösung einen weifsen, schweren Niederschlag von Thoriumeisencyanür hervor, der in Säuren löslich ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid erzeugt in Thorerdeauflösungen keinen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in neutralen Thorerdeauflösungen einen Niederschlag von Thorerdehydrat hervor.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in Thorerdeauflösungen keine Fällung.

Die im Wasser auflöslichen Salze der Thorerde werden durch's Glühen zersetzt. — Die Auflösungen mancher derselben werden beim Kochen gefällt, wie z. B. die des schwefelsauren Salzes; doch tritt diese Reaction nicht ein, wenn Basen zugegen sind, mit denen die Thorerde Doppelsalze bildet.

Die Thorerdeauflösungen unterscheiden sich von denen der Alkalien, so wie von denen der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde, dadurch, dafs aus ihnen die Erde durch Ammoniak gefällt wird, von denen der Talkerde durch deren Verhalten gegen Ammoniak und Chlorwasserstoff-Ammoniak, und von denen der Thonerde und Beryllerde dadurch, dafs durch eine Auflösung von Kali in Thorerdeauflösungen ein Niederschlag hervorgebracht wird, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels nicht auflöslich ist.

12. Yttererde.

In ihrem reinen Zustande ist die Yttererde als Hydrat weifs, und wird beim Glühen schmutzig-gelblich. In Säuren löst sie sich leicht auf.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen der Yttererde einen weifsen voluminösen Niederschlag von Yttererdehydrat hervor, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels unlöslich ist.

Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in Yttererdeauflösungen einen weifsen voluminösen Niederschlag von kohlensaurer Yttererde, der sich in einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels etwas auflöst.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali giebt in Yttererdeauflösungen einen weifsen voluminösen Niederschlag von kohlensaurer Yttererde, der sich in einem sehr grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels vollständig auflöst.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in den Auflösungen der neutralen Yttererdesalze einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurer Yttererde,

der in Chlorwasserstoffsäure löslich ist, und aus dieser Auflösung durch's Kochen wieder gefällt wird.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt selbst in etwas sauren Auflösungen der Yttererde einen voluminösen weifsen Niederschlag von oxalsaurer Yttererde hervor, der in Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kali giebt in Yttererdeauflösungen nach längerer Zeit einen Niederschlag von schwerlöslicher schwefelsaurer Kali-Yttererde, der aber durch hinzugesetztes Wasser vollständig aufgelöst wird, auch wenn dasselbe schwefelsaures Kali aufgelöst enthält.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in Yttererdeauflösungen einen weifsen Niederschlag von Yttriumeisencyanür hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt in Yttererdeauflösungen keine Fällung.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak giebt in neutralen Yttererdeauflösungen einen Niederschlag von Yttererdehydrat.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in Yttererdeauflösungen keinen Niederschlag hervor.

Die Auflösungen der neutralen Yttererdesalze röthen das Lackmuspapier.

Durch Glühen werden die in Wasser auflöslichen Salze der Yttererde zersetzt.

Die Salze der Yttererde, welche in Wasser unlöslich sind, lassen sich oft von Yttererde etwas schwierig unterscheiden.

Durch das Löthrohr kann die Yttererde wie die Beryllerde, mit welcher sie sich in dieser Hinsicht gleich verhält, nicht gut von ähnlichen Erden unterschieden werden.

Die Auflösungen der Yttererde unterscheiden sich von den Auflösungen der Alkalien, der Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde, wie die Auflösungen der Thonerde von denselben. Von diesen und von den Beryllerdeauflösungen unterscheiden sich die Yttererdeauflösungen dadurch, dafs in ihnen durch eine Auflösung von Kali ein Niederschlag hervorgebracht wird, der in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unauflöslich ist, und von den Auflösungen der Thorerde dadurch, dafs letztere mit schwefelsaurem Kali ein Doppelsalz geben, das in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali unlöslich ist.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen verhindert die Fällung der Yttererde aus ihren Auflösungen durch Alkalien.

13. Ceroxyde.

a. Ceroxydul.

In seinem reinen Zustande ist das Ceroxydul als Hydrat weifs, wird aber an der Luft durch Oxydation gelblich. Durch's Glühen beim Zutritt der Luft wird es ziegelroth, indem es sich zu Ceroxyd oxydirt. In Säuren löst sich das Ceroxydul leicht auf; von Chlorwasserstoffsäure wird es in der Wärme fast immer unter einer schwachen Entwickelung von Chlor aufgelöst, doch ist dies nicht eine Eigenschaft des Ceroxyduls, sondern die des Ceroxyds, welches immer im Ceroxydul enthalten ist, weil es sich im feuchten Zustande leicht an der Luft oxydirt.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen des Ceroxyduls einen weifsen voluminösen Niederschlag von Ceroxydulhydrat hervor, der in einem Uebermaafse des angewandten Fällungsmittels unlöslich ist.

Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in Ceroxydulauflösungen einen weifsen voluminö-

sen Niederschlag von kohlensaurem Ceroxydul, der sehr wenig in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali und von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt in den neutralen Ceroxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Ceroxydul.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt selbst in sauren Ceroxydulauflösungen, wenn diese nicht zu viel freie Säure enthalten, sogleich einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Ceroxydul hervor, der in einem grofsen Uebermaafse von Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kali fällt in nicht zu verdünnten Ceroxydulauflösungen, wenn auch nicht gleich, doch nach einiger Zeit, einen krystallinischen Niederschlag von schwefelsaurem Kali-Ceroxydul, der sehr schwer in Wasser auflöslich, und unauflöslich in einer Auflösung von schwefelsaurem Kali ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Ceroxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von Ceriumeisencyanür.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt keinen Niederschlag in Ceroxydulauflösungen hervor.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak giebt in neutralen Ceroxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von Ceroxydulhydrat.

Durch Schwefelwasserstoffwasser, oder einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, wird in Ceroxydulauflösungen keine Fällung bewirkt.

Die neutralen Ceroxydulauflösungen röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser auflöslichen Salze des Ceroxyduls werden durch Glühen zersetzt, ausgenommen das Doppelsalz aus schwefelsaurem Ceroxydul und schwefelsaurem Kali.

Es ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, in den Verbindungen des Ceroxyduls, die in Wasser unlöslich sind, die Gegenwart des Ceroxyduls zu finden. Am besten ist es, eine solche Verbindung in einer Säure aufzulösen, und, durch eine hineingelegte Kruste von Krystallen von schwefelsaurem Kali, das in einer Auflösung von schwefelsaurem Kali unlösliche Doppelsalz von schwefelsaurem Ceroxydul und schwefelsaurem Kali zu bilden.

Durch die Löthrohrflamme wird das Ceroxydul in Oxyd verwandelt. In Borax und Phosphorsalz löst sich dies in der äufsern Flamme zu einer rothen Perle auf, deren Farbe beim Erkalten abnimmt, so dafs sie oft ganz verschwindet. In der innern Flamme verliert sich die Farbe ganz. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 88.)

Die Auflösungen des Ceroxyduls unterscheiden sich von denen der Alkalien, der Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde, wie sich die der Thonerde von denselben unterscheiden. Von der Thonerde und Beryllerde unterscheidet sich das Ceroxydul durch seine Unauflöslichkeit in einem Uebermaafs von Kali: von der Thorerde nur dadurch, dafs diese durch's Glühen nicht die Farbe des Ceroxyds annimmt, und dafs sie vor dem Löthrohr weder mit Borax noch mit Phosphorsalz eine gefärbte Perle, weder vor noch nach dem Erkalten, giebt, wenn nämlich diese Erde zuvor vollständig vom Eisenoxyd befreit worden ist; und endlich von der Yttererde auf die nämliche Art, und noch durch das Verhalten der Auflösungen gegen eine Auflösung von schwefelsaurem Kali.

In einer Auflösung von Ceroxydul, die nicht flüchtige organische Substanzen enthält, wird durch Alkalien das Ceroxydul nicht gefällt.

---

b. Ceroxyd.

Das Ceroxyd ist ziegelroth und pulverförmig. In der Wärme löst es sich in Chlorwasserstoffsäure, unter Entwickelung von Chlorgas, auf; die Auflösung enthält dann Cerchlorür, und verhält sich daher gegen die Reagentien eben so wie die Auflösungen des Ceroxyduls. Auch wenn das Oxyd in verdünnter Schwefelsäure durch Kochen aufgelöst wird, verhält sich diese Auflösung gegen Reagentien wie die des Ceroxyduls; jedoch haben dann die weifsen Niederschläge des Ceroxyduls manchmal einen Stich in's Gelbliche, was von einem Gehalt an Oxyd herrührt.

14. Zirconerde.

Das Hydrat der Zirconerde bildet, wie das der Thonerde, eine schwach-gelbliche, hornartige Masse, die sich in Säuren, z. B. in Chlorwasserstoffsäure, leicht auflöst, besonders wenn man sie damit erwärmt. Wird diese geglüht, so entsteht beim anfangenden Glühen eine Feuererscheinung, und nach dem Glühen des Hydrats ist die Zirconerde weifs; sie löst sich dann in den meisten Säuren nicht auf, doch wird sie nach längerem Sieden mit Schwefelsäure in kochendem Wasser wieder auflöslich.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen der Zirconerdesalze, wie in Thonerdeauflösungen, einen voluminösen Niederschlag von Zirconerdehydrat hervor, der in einem Uebermaafse des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in Zirconerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von kohlensaurer Zirconerde, der in einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels ein wenig auflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali verhält sich eben so.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so, doch löst ein Ueberschufs desselben den Niederschlag leichter auf.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in Zirconerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von phosphorsaurer Zirconerde hervor.

Eine Auflösung von Oxalsäure giebt in Zirconerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von oxalsaurer Zirconerde, der nur in einem grofsen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist.

Eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Kali bringt in Zirconerdeauflösungen nach kurzer Zeit einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurer Kali-Zirconerde hervor, der sich in vieler Chlorwasserstoffsäure auflöst. Der Niederschlag ist, wenn er in der Wärme gefällt worden ist, in Wasser und auch in Säuren fast unlöslich.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür verursacht in Zirconerdeauflösungen einen weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in Zirconerdeauflösungen keinen Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt in Zirconerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von Zirconerdehydrat.

Durch Schwefelwasserstoffwasser, oder einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, wird in Zirconerdeauflösungen kein Niederschlag hervorgebracht.

Die neutralen Zirconerdeauflösungen röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser auflöslichen Salze der Zirconerde werden durch's Glühen zersetzt.

Die Verbindungen der Zirconerde mit Säuren, die in Wasser unlöslich sind, lassen sich in manchen Fällen von der reinen Zirconerde schwer unterscheiden.

Durch das Löthrohr kann die Zirconerde von ähnlichen Subtanzen nicht füglich unterschieden werden.

Die Auflösungen der Zirconerde unterscheiden sich von den Auflösungen der Alkalien, der Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde, wie sich die Auflösungen der Thonerde von denselben unterschieden; von der Thonerde und Beryllerde unterscheidet sich die Zirconerde durch ihre Unauflöslichkeit in einem Ueberschusse von Kali; von der Thorerde und von der Yttererde dadurch, dafs die Auflösung der Zirconerde, wenn sie in der Wärme mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali gefällt worden ist, einen Niederschlag bildet, der in Wasser und selbst in Säuren fast unlöslich ist, während die Auflösungen der Thorerde und Yttererde damit Fällungen geben, die durch vieles Wasser gelöst werden können, von der Yttererde kann die Zirconerde auch noch dadurch unterschieden werden, dafs sie nach dem Glühen in Säuren, die Schwefelsäure ausgenommen, unauflöslich ist, während sich die Yttererde nach dem Glühen ziemlich leicht in Chlorwasserstoffsäure auflöst; von dem Ceroxydul endlich dadurch, dafs die Zirconerde nicht durch's Glühen die rothe Farbe des Ceroxyds annimmt, und dafs sie vor dem Löthrohr weder mit Borax noch mit Phosphorsalz eine gefärbte Perle, weder vor noch nach dem Erkalten, giebt, wenn die Zirconerde vorher vollständig vom Eisen befreit worden ist.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen verhindert die Fällung der Zirconerde aus deren Auflösungen durch Alkalien.

15. Manganoxyde.

a. Manganoxydul.

Im reinen Zustande kömmt es nur selten bei analytischen Untersuchungen vor; es ist dann pulverförmig und von graugrüner Farbe. An der Luft oxydirt es sich allmählig, und bräunt sich dann. Wenn es frei von Manganoxyd ist, so löst es sich in Chlorwasserstoffsäure auf,

ohne beim Erhitzen einen Geruch von Chlor zu entwikkeln. — Das Hydrat des Oxyduls ist weifs, oxydirt sich aber an der Luft sehr bald, und wird dadurch braun. Die Salze des Oxyduls sind weifs, gewöhnlich haben sie indessen einen schwachen Stich in's Röthliche.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen der Manganoxydulsalze einen weifsen Niederschlag von Manganoxydulhydrat hervor, der beim Zutritt der Luft sehr bald durch Oxydation gelblich wird, sich bräunt und endlich schwarz färbt, was vorzüglich da geschieht, wo er mit der atmosphärischen Luft in Berührung ist. Setzt man zu der Manganoxydulauflösung eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, und dann eine Auflösung von Kali, so entsteht ebenfalls ein weifser Niederschlag, der sich beim Zutritt der Luft nicht so leicht bräunt.

Ammoniak bringt in den neutralen Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von Manganoxydulhydrat hervor, der sich beim Zutritt der Luft sehr bald stark bräunet, und endlich da, wo er mit der Luft in Berührung ist, schwarz wird. Hat man zu der Manganoxydulauflösung vorher eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak gesetzt, so wird durch Ammoniak kein Niederschlag bewirkt; eben so löst auch eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak leicht den Niederschlag auf, der durch Ammoniak in Manganoxydulauflösungen hervorgebracht worden ist. Eine solche klare Auflösung wird aber beim Zutritt der Luft braun, und setzt unlösliches schwarzbraunes Manganoxyd ab. Dies geschieht zuerst auf der Oberfläche der Flüssigkeit, und hier setzt sich das ausgeschiedene Oxyd an die Wände des Gefäfses fest an. — Hat man in einer Manganoxydulauflösung durch Ammoniak einen Niederschlag hervorgebracht, und das Ganze längere Zeit der Luft ausgesetzt stehen gelassen, bis dafs der Niederschlag braun geworden ist, so wird durch eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak nur das noch nicht höher oxydirte Oxydul aufge-

löst, während das gebildete schwarzbraune Oxyd unaufgelöst zurückbleibt.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali verursacht in Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Manganoxydul, der beim Zutritt der Luft seine Farbe nicht verändert und in einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak nur wenig auflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bringt in Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von zweifach kohlensaurem Manganoxydul hervor. In verdünnten Auflösungen entsteht dieser erst nach längerer Zeit. Enthält eine Manganoxydulauflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak, so erfolgt durch zweifach kohlensaures Kali sogleich kein Niederschlag, wohl aber nach längerer Zeit.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt in Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Manganoxydul, der beim Zutritt der Luft unverändert bleibt. Eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak löst nicht viel davon auf.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bildet in Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Manganoxydul, der sich beim Zutritt der Luft nicht verändert.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in concentrirten neutralen Manganoxydulauflösungen nach einiger Zeit einen weifsen krystallinischen Absatz von oxalsaurem Manganoxydul hervor, der sich in freier Oxalsäure nicht auflöst. Selbst in concentrirter schwefelsaurer Manganoxydulauflösung entsteht durch eine Auflösung von Oxalsäure krystallinisches oxalsaures Manganoxydul. In verdünnten Manganoxydulauflösungen bilden sich diese Krystalle von oxalsaurem Manganoxydul aber nicht; auch werden sie durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. — Die Auflösungen der oxalsauren

Salze bringen in Auflösungen von Manganoxydul denselben krystallinischen Absatz von oxalsaurem Manganoxydul hervor. Hat man zu einer verdünnten Manganoxydulauflösung eine Auflösung von Oxalsäure oder von einem oxalsauren Salze gesetzt und dadurch keinen Niederschlag erhalten, so entsteht dieser doch beim Zusatz von Ammoniak. Enthält indessen die Manganoxydulauflölung Chlorwasserstoff-Ammoniak, oder ist sie sauer, oder ist die hinzugesetzte Menge der Oxalsäure oder des oxalsauren Salzes beträchtlich, so wird durch Ammoniak kein Niederschlag hervorgebracht; beim Zutritt der Luft indessen wird dann unlösliches schwarzbraunes Manganoxyd gebildet.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von Manganeisencyanür, der einen Stich in's Röthliche hat und in freien Säuren auflöslich ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in Manganoxydulauflösungen einen braunen Niederschlag von Manganeisencyanid hervor, der sich in freien Säuren nicht auflöst.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in neutralen Manganoxydulauflösungen einen gelblich-fleischrothen Niederschlag von Schwefelmangan. Man mufs die Farbe des Niederschlags bei kleinen Mengen erst beurtheilen, wenn er sich vollständig abgesetzt hat, weil die Farbe nicht rein erscheint, wenn der Niederschlag in der Flüssigkeit suspendirt ist, die vom überschüssig hinzugesetzten Reagens gelblich gefärbt wird. Der Niederschlag ist unlöslich in einem Uebermaafs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Kommt der fleischrothe Niederschlag von Schwefelmangan mit der Luft in Berührung, z. B. wenn man ihn auf einem Filtrum sammelt, so oxydirt er sich auf der Oberfläche und wird braunschwarz.

Durch Schwefelwasserstoffwasser, oder einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, wird in neutralen

Manganoxydulauflösungen kein Niederschlag von Schwefelmangan hervorgebracht, wenn die darin enthaltene Säure nicht zu den sehr schwachen gehört. Nach hinzugesetztem Schwefelwasserstoffwasser entsteht aber ein blasser, fleischrother Niederschlag von Schwefelmangan, sobald Ammoniak hinzugefügt wird.

Von den in Wasser leicht auflöslichen Manganoxydulsalzen, welche keine organische Säuren enthalten, kann ohne Zersetzung beim Zutritt der Luft nur das schwefelsaure Manganoxydul geglüht werden. Doch auch dieses löst sich nach zu starkem Glühen nicht mehr ganz vollständig in Wasser auf.

Die Auflösungen der neutralen Manganoxydulsalze lassen das Lackmuspapier unverändert.

Die Verbindungen des Manganoxyduls mit Säuren, die im neutralen Zustande in Wasser unlöslich sind, werden durch freie Säuren, z. B. durch verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, aufgelöst. In diesen Auflösungen erkennt man die Gegenwart des Manganoxyduls, wenn man die freie Säure durch Ammoniak neutralisirt hat, vorzüglich durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak, wodurch der charakteristische gelblich-fleischrothe Niederschlag von Schwefelmangan gefällt wird. Durch das Ammoniak wird das in Wasser unlösliche Manganoxydulsalz gewöhnlich mit seiner ihm eigenthümlichen weifsen Farbe gefällt, die aber beim Zusatz von Schwefelwasserstoff-Ammoniak fleischroth wird. Wenn das Manganoxydul mit einer Säure verbunden ist, welche durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetall gefällt wird, z. B. mit Arseniksäure, so mufs ein Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugesetzt werden, in welchem diese als Schwefelmetall sich auflöst, während das Schwefelmangan ungelöst bleibt.

Die Salze des Manganoxyduls zeichnen sich durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr sehr aus. Vom Borax und Phosphorsalz werden sie, auf der Kohle in der

äufsern Flamme des Löthrohrs behandelt, mit amethystrother Farbe aufgelöst, welche Farbe vollständig durch's Blasen in der innern Flamme verschwindet, und in der äufsern wieder erscheint. Die kleinste Menge eines Manganoxydulsalzes wird durch das Löthrohr auf die Weise entdeckt, dafs man es mit Soda auf Platinblech schmilzt. Die geschmolzene Masse wird dadurch grün. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 89.)

Durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak zeichnen sich die Auflösungen der Manganoxydulsalze so aus, dafs sie nicht mit den Auflösungen alkalischer und erdiger Salze verwechselt werden können.

Wenn eine Manganoxydulauflösung viele organische Substanzen enthält, so fällt man das Oxydul am besten durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak, und prüft den erhaltenen Niederschlag von Schwefelmangan vor dem Löthrohr. Ist Manganoxydul in einer festen oder breiartigen organischen Substanz enthalten, so braucht man nur etwas davon auf Platinblech durch die Flamme des Löthrohrs einzuäschern, und den Rückstand mit Soda auf Platinblech zu schmelzen.

---

b. Manganoxyd.

Das Manganoxyd hat in seinem reinen Zustande eine schwarze Farbe; auch das Pulver desselben ist schwarz. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, die selbst in der Kälte nach Chlor riecht, weil das Chlorid fortwährend in Chlorür verwandelt wird. Wenn das Oxyd mit Chlorwasserstoffsäure gekocht wird, geschieht die Bildung des Chlorürs schnell. Die Flüssigkeit verliert dann die dunkle Farbe, während sich ein starker Geruch nach Chlor entwickelt. Die gekochte Auflösung verhält sich nun gegen die Reagentien wie eine Auflösung von Manganoxydul. Digerirt

man das Oxyd mit Schwefelsäure, die etwas verdünnt ist, so löst es sich darin zu einer violetten Flüssigkeit auf, die durch Kochen unter Sauerstoffgasentwickelung nicht so schnell wie die chlorwasserstoffsaure Auflösung zersetzt wird. Die Zersetzung geschieht aber leicht, wenn man die Auflösung erhitzt und organische Substanzen hinzufügt, wie z. B. organische Säuren, Zucker und Alkohol; zugleich wird die Auflösung auch entfärbt. In Salpetersäure löst sich das Manganoxyd fast gar nicht auf.

Das Hydrat des Oxyds, das in der Natur vorkömmt, ist dem Superoxyde ähnlich, und kann im Handel mit demselben verwechselt werden, da es im krystallinischen Zustande eine schwarze Farbe, wie das Superoxyd, hat. Es unterscheidet sich jedoch vom Superoxyd dadurch, dafs es auf unglasirtem Porcellan einen braunen Strich giebt, während der des Superoxyds schwarz ist; ferner unterscheidet es sich auch noch dadurch vom Superoxyd, dafs beim Erhitzen in einer kleinen Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, Wasserdämpfe entweichen.

Vor dem Löthrohr verhält sich das Manganoxyd und dessen Verbindungen, wie das Manganoxydul und die Manganoxydulsalze.

Eine Auflösung von Kali bringt in der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Manganoxyds einen dunkelbraunen voluminösen Niederschlag von Manganoxydhydrat hervor. Die Gegenwart von Chlorwasserstoff-Ammoniak hindert die Entstehung des Niederschlages weder bei diesem Reagens, noch bei den folgenden.

Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Manganoxyds einen braunen voluminösen Niederschlag von Manganoxydhydrat.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bewirkt dasselbe.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gleichfalls eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in der chlorwasserstoffsauren Manganoxydauflösung, wenn man diese so genau wie möglich durch Ammoniak neutralisirt hat, einen braunen Niederschlag von phosphorsaurem Manganoxyd hervor; dieser ist von hellerer Farbe und noch weit voluminöser als die Niederschläge, welche durch die eben vorher angeführten Reagentien erhalten werden.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt keinen Niederschlag in der Manganoxydauflösung, doch entfärbt sich die Flüssigkeit nach längerer Zeit.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt einen graugrünlichen Niederschlag in der Manganoxydauflösung hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in derselben einen braunen Niederschlag, wie in Manganoxydulauflösungen.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in einer Manganoxydauflösung, die mit Ammoniak gesättigt ist, denselben fleischrothen Niederschlag von Schwefelmangan, wie in Manganoxydulauflösungen. Hat man die Manganoxydauflösung mit Ammoniak übersättigt, und dadurch das Oxyd als einen dunkelbraunen Niederschlag gefällt, so färbt sich dieser beim Zusatz von Schwefelwasserstoff-Ammoniak fleischroth und verwandelt sich in Schwefelmangan.

Durch Schwefelwasserstoffwasser, oder einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, entsteht in Manganoxydauflösungen ein milchicht weifser Niederschlag von abgeschiedenem Schwefel, während zugleich das Manganoxyd zu Oxydul reducirt wird.

---

c. Mangansuperoxyd.

Das Superoxyd des Mangans ist schwarz, und die

Krystalle desselben geben auf unglasirtem Porcellan einen rein schwarzen Strich. Beim Glühen wird das Mangansuperoxyd unter Entwickelung von Sauerstoffgas braun und verwandelt sich in Manganoxyd-Oxydul, doch ist dazu eine ziemlich starke Hitze erforderlich. Wenn das Superoxyd rein ist, so giebt es beim Erhitzen in einer Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, kein Wasser; zeigt sich dies, so enthielt das Superoxyd Manganoxydhydrat, was sehr häufig der Fall ist. In Chlorwasserstoffsäure löst sich das Mangansuperoxyd in der Kälte unter Entwickelung von Chlorgas zu einer braunen Flüssigkeit auf, die Manganoxyd enthält; in Schwefelsäure löst es sich beim Kochen unter Entwickelung von Sauerstoffgas zu einer violetten Flüssigkeit auf, die ebenfalls Manganoxyd enthält. Die Gegenwart von organischen Substanzen befördert die Auflösung des Superoxyds, doch wird es dann ohne Entwickelung von Chlor- und Sauerstoffgas, sondern unter Entwickelung von Kohlensäuregas, in Oxydul verwandelt.

16. Zinkoxyd.

Im reinen Zustande ist das Zinkoxyd weifs; beim Erhitzen färbt es sich citronengelb, doch wird es beim Erkalten wiederum weifs. — Es ist in der Hitze nicht flüchtig, und löst sich, auch nach starkem Glühen, in Säuren leicht auf.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen der Zinkoxydsalze einen weifsen gelatinösen Niederschlag von Zinkoxydhydrat hervor, der durch einen Ueberschufs des Fällungsmittels aufgelöst wird.

Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in Zinkoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von basisch kohlensaurem Zinkoxyd, der durch keinen Ueberschufs des angewandten Fällungsmittels verschwindet; in einer Auflösung von Kali und Ammoniak

löst

löst er sich hingegen auf. Enthält die Auflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak, so entsteht durch die Auflösung von kohlensaurem Kali in der Kälte keine Fällung; nach längerem Kochen bildet sich aber ein Niederschlag, weil dann das Ammoniaksalz zersetzt wird.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bringt, unter Entwickelung von Kohlensäure, einen weifsen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt einen weifsen Niederschlag, der sich in einem Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak auflöst.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt in neutralen Zinkoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Zinkoxyd, der sich in Säuren, so wie auch in Kali und Ammoniak, auflöst.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in neutralen Zinkoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Zinkoxyd, der durch's Stehen beträchtlicher wird. In sehr verdünnten Auflösungen entsteht zwar durch dieses Reagens sogleich kein Niederschlag, doch wird nach einiger Zeit eine Trübung sichtbar. Auch durch eine Auflösung von zweifach oxalsaurem Kali entsteht ein Niederschlag. Der durch Oxalsäure in Zinkoxydauflösungen bewirkte Niederschlag ist in Kali und Ammoniak, so wie in Chlorwasserstoffsäure und anderen Säuren, auflöslich. Die Gegenwart von Chlorwasserstoff-Ammoniak hindert die Entstehung dieses Niederschlages nicht beträchtlich.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt einen weifsen gelatinösen Niederschlag von Zinkeisencyanür in Zinkoxydauflösungen hervor, der sich in freier Chlorwasserstoffsäure nicht auflöst.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt in Zinkoxydauflösungen einen gelbrothen Niederschlag von Zinkeisencyanid, der in freier Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak giebt in neu-

tralen Zinkoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Schwefelzink, der in einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak unlöslich ist. Enthielt die Auflösung auch nur eine Spur von Eisenoxyd, oder von Eisenoxydul, so ist die Farbe des Niederschlages gräulich, und bei etwas gröfseren Mengen von Eisen schwarz.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in neutralen Zinkoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Schwefelzink; in sauren Zinkoxydauflösungen entsteht dadurch keine Fällung.

Alle in Wasser auflösliche Zinkoxydsalze werden beim Zutritt der Luft durch's Glühen zersetzt, und lösen sich dann nicht mehr in Wasser auf; das schwefelsaure Zinkoxyd wird indessen, selbst durch sehr starkes Glühen, nur theilweise zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Zinkoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Zinkoxyds sind in freien Säuren, z. B. in verdünnter Schwefelsäure oder in Chlorwasserstoffsäure, löslich. Sättigt man die saure Auflösung durch Ammoniak oder Kali, so wird dadurch die unlösliche Zinkoxydverbindung zwar gefällt, doch löst sie sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels gewöhnlich gänzlich wieder auf. In einer solchen alkalischen Auflösung wird durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak die ganze Menge des Zinkoxyds als weifses Schwefelzink gefällt. Hierdurch kann man sich am sichersten von der Gegenwart des Zinkoxyds in den in Wasser unlöslichen Zinkoxydverbindungen überzeugen, denn ein weifser Niederschlag, der aus einer klaren, stark alkalischen Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt wird, kann nur aus Schwefelzink bestehen.

Durch das Löthrohr lassen sich die Salze des Zinkoxyds besonders dadurch gut entdecken, dafs sie, auf Kohle, mit Soda gemengt, durch die innere Flamme des

Löthrohrs erhitzt, die Kohle mit einem weifsen Rauche von Zinkoxyd beschlagen. Werden sie mit salpetersaurer Kobaltauflösung befeuchtet und durch die Flamme des Löthrohrs erhitzt, so geben sie eine schöne grüne Farbe. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 91.)

Die Zinkoxydsalze unterscheiden sich in ihren Auflösungen von denen der alkalischen Salze durch ihr Verhalten gegen kohlensaures Kali; von denen der Erdsalze dadurch, dafs in den Auflösungen der Zinkoxydsalze in Kali oder Ammoniak durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak ein weifser Niederschlag erzeugt wird, was selbst bei den Auflösungen der Thonerdesalze in Kali nicht der Fall ist.

Wenn eine Auflösung von Zinkoxyd viele nicht flüchtige organische Substanzen enthält, so übersättigt man, um die Gegenwart des Zinkoxyds zu finden, die Auflösung mit Ammoniak, und filtrirt sie, wenn durch das Ammoniak ein Niederschlag entstehen sollte. Darauf setzt man Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu der Auflösung, wodurch das Zinkoxyd als Schwefelzink gefällt wird; dies prüft man noch durch das Löthrohr, vorzüglich wenn der Niederschlag nicht weifs ist, sondern durch zugleich gefälltes Schwefeleisen grau oder schwarz erscheint. In festen oder breiartigen organischen Substanzen läfst sich eine kleine Menge von Zinkoxyd oft sehr schwer entdecken. Man mufs dann die Substanzen mit verdünnter Salpetersäure digeriren, und darauf filtriren. Die filtrirte Auflösung wird darauf mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff-Ammoniak eben so behandelt, wie es so eben gezeigt worden ist. Man kann vorher auch die organische Substanz verkohlen, doch darf man dazu nur eine geringe Hitze anwenden, damit das darin enthaltene Zinkoxyd nicht zu Zink reducirt und als solches verflüchtigt

wird. Die verkohlte Masse digerirt man dann mit Salpetersäure, und untersucht die Auflösung auf die so eben angegebene Weise.

17. Kobaltoxyde.

a. Kobaltoxyd.

Im reinen Zustande ist es grünlichgrau gefärbt, hingegen als Hydrat im trocknen Zustande röthlich. In Säuren löst es sich auf. Da es oft Superoxyd enthält, so entwickelt es auch häufig beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure einen Chlorgeruch.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen des Kobaltoxyds einen blauen Niederschlag von Kobaltoxyd hervor, der durch Berührung mit der Luft grün wird, indem sich ein Theil des Oxyds in Superoxyd verwandelt. Durch's Kochen wird der blaue Niederschlag von Kobaltoxyd gewöhnlich, aber nicht immer, schmutzigblafsroth, ohne dabei eine wesentliche Veränderung in der Zusammensetzung zu erleiden. Dieser blafsrothe Niederschlag verändert sich an der Luft nicht merklich. Läfst man den blauen Niederschlag unter der Flüssigkeit stehen, so bekommt er nach längerer Zeit auch in der Kälte oft eine blafsrothe Farbe. Auf einem Filtrum gesammelt, wird der blaue Niederschlag bald grün. Im Uebermaafs einer hinzugesetzten Auflösung von Kali ist er unauflöslich.

Etwas Ammoniak bewirkt in Kobaltoxydauflösungen einen blauen Niederschlag, der durch einen gröfsern Zusatz von Ammoniak grün gefärbt wird, und sich, wenn noch mehr Ammoniak hinzugesetzt wird, zu einer röthlich-bräunlichen Flüssigkeit auflöst. Diese Auflösung wird beim Zutritt der Luft von der Oberfläche aus immer dunkler, und erscheint endlich braunroth. Enthält die Kobaltoxydauflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak, so bleibt die Flüssigkeit nach einem Zusatze von Ammoniak röth-

lich-bräunlich gefärbt, ohne dafs ein Niederschlag entsteht; sie färbt sich aber von der Oberfläche aus braunroth. Eine Auflösung von Kali bewirkt in einer ammoniakalischen Kobaltoxydauflösung nur einen sehr geringen Niederschlag, und wenn die Auflösung etwas Chlorwasserstoff-Ammoniak enthält, so entsteht dadurch gar keine Fällung.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in Kobaltoxydauflösungen einen rothen Niederschlag von basisch kohlensaurem Kobaltoxyd hervor, der durch Kochen blau gefärbt wird.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bewirkt in Kobaltoxydauflösungen einen rothen Niederschlag von kohlensaurem Kobaltoxyd.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak giebt in neutralen Kobaltoxydauflösungen einen rothen Niederschlag von kohlensaurem Kobaltoxyd, der in einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak auflöslich ist. Die Auflösung hat eine rothe Farbe und wird beim Zutritt der Luft nicht braun, sondern röthet sich dann an der Oberfläche nur sehr wenig stärker, und zwar nach ziemlich langer Zeit. Enthält eine Kobaltoxydauflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak, so erfolgt durch kohlensaures Ammoniak kein Niederschlag.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt in neutralen Kobaltoxydauflösungen einen blauen Niederschlag von phosphorsaurem Kobaltoxyd.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in neutralen Kobaltoxydauflösungen sogleich keine Trübung. Nach einiger Zeit entsteht aber ein weifser Niederschlag von oxalsaurem Kobaltoxyd, der nur einen schwachen Stich in's Röthliche hat; er wird nach und nach immer bedeutender, so dafs nach längerer Zeit die darüber stehende Flüssigkeit beinahe farbenlos ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt

in Kobaltoxydauflösungen einen grünen Niederschlag von Kobalteisencyanür, der später grau wird. In Chlorwasserstoffsäure ist er unlöslich.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bildet in Kobaltoxydauflösungen einen dunkel braunrothen Niederschlag von Kobalteisencyanid, der in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in neutralen Kobaltoxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalt hervor, der unauflöslich im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel ist.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, verursacht in neutralen Kobaltoxydauflösungen sogleich keine Fällung. Die Auflösung wird dadurch etwas schwärzlich gefärbt, und nach längerer Zeit bildet sich ein sehr geringer schwarzer Niederschlag von Schwefelkobalt. In einer sauren Kobaltoxydauflösung entsteht auch nach längerer Zeit nicht die geringste schwarze Trübung.

Alle in Wasser auflösliche Kobaltoxydsalze werden beim Zutritt der Luft durch Glühen zersetzt, und lösen sich dann nicht vollständig in Wasser auf. Das schwefelsaure Kobaltoxyd wird indessen durch eine sehr starke Hitze nur theilweise zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Kobaltoxydsalze röthen schwach das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Kobaltoxydes sind fast alle in Säuren, z. B. in Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, auflöslich. Sättigt man eine solche Auflösung mit Kali oder besser noch mit Ammoniak, so wird dadurch die in Wasser unlösliche Kobaltoxydverbindung gefällt und gewöhnlich durch einen Ueberschufs von Ammoniak wieder aufgelöst. Wenn die Auflösung sehr sauer ist, so entsteht bei der Sättigung mit Ammoniak kein Niederschlag, weil dann durch das gebildete ammoniakalische Salz die Fällung verhindert wird.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt aber dann sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalt, und hierdurch kann man sich am sichersten von der Gegenwart des Kobaltoxyds in einer Auflösung überzeugen. Denn wenn in einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas keine Fällung entsteht, und in der neutralen oder alkalischen Auflösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak ein schwarzer Niederschlag gebildet wird, so kann dieser fast nur aus Schwefelkobalt oder Schwefelnickel, oder auch aus Schwefeleisen bestehen. Es wird weiter unten gezeigt werden, wodurch sich diese von einander unterscheiden.

Durch das Löthrohr können die Kobaltoxydsalze sehr leicht erkannt werden. Die kleinsten Mengen derselben färben Borax und Phosphorsalz in der innern und äufsern Flamme stark blau; durch etwas gröfsere Mengen wird das Glas so stark gefärbt, dafs es schwarz erscheint. Durch Soda werden sie auf Kohle zu einem grauen, magnetischen Pulver reducirt, das metallisches Kobalt ist. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 93.)

Die Auflösungen der Kobaltoxydsalze unterscheiden sich von allen den Salzen, von welchen im Vorhergehenden geredet worden ist, besonders durch den schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalt, der in ihnen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak entsteht. In fester Gestalt können sie durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr sehr leicht von andern Substanzen unterschieden werden.

Viele nicht flüchtige organische Substanzen verhindern die Fällung des Kobaltoxyds durch Alkalien, aber nicht die durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

---

b. Kobaltsuperoxyd.

Dies hat eine schwarze Farbe, und entwickelt bei starker Hitze Sauerstoffgas; concentrirte Chlorwasserstoff-

säure löst es beim Kochen unter Entwickelung von Chlorgas auf. Vor dem Löthrohr verhält es sich wie Kobaltoxyd.

18. Nickeloxyde.

a. Nickeloxyd.

Im reinen Zustande ist es dunkelgrau gefärbt; als Hydrat hat es eine grüne Farbe. Es löst sich in Säuren auf; die Auflösung hat eine grüne Farbe.

Eine Auflösung von Kali bewirkt in den Auflösungen der auflöslichen Nickeloxydsalze einen apfelgrünen Niederschlag von Nickeloxydhydrat, der unauflöslich in überschüssig hinzugesetztem Kali ist.

Ammoniak, in ganz geringer Menge zu Nickeloxydauflösungen gesetzt, verursacht eine sehr unbedeutende grüne Trübung, die durch eine gröfsere Menge von Ammoniak aber sehr schnell verschwindet; die Auflösung hat eine schöne blaue Farbe mit einem Stich in's Violette. Eine Auflösung von Kali bewirkt in dieser ammoniakalischen Auflösung einen apfelgrünen Niederschlag von Nickeloxydhydrat.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in Nickeloxydauflösungen einen apfelgrünen Niederschlag von basisch kohlensaurem Nickeloxyd hervor, der eine lichtere Farbe hat, als der, welcher durch Kali in Nickeloxydauflösungen gebildet wird.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bewirkt ebenfalls in Nickeloxydauflösungen einen lichten apfelgrünen Niederschlag von kohlensaurem Nickeloxyd, während etwas Kohlensäuregas entweicht.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bildet in neutralen Nickeloxydauflösungen einen apfelgrünen Niederschlag von kohlensaurem Nickeloxyd, der durch mehr hinzugesetztes kohlensaures Ammoniak zu einer blaugrünen Flüssigkeit aufgelöst wird.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in neutralen Nickeloxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Nickeloxyd hervor, der einen Stich in's Grüne hat.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in neutralen Nickeloxydauflösungen sogleich keine Fällung. Nach einiger Zeit entsteht indessen ein grünlicher Niederschlag von oxalsaurem Nickeloxyd, der sich durch längeres Stehen sehr vermehrt, so dafs die darüber stehende Flüssigkeit beinahe farbenlos wird.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in Nickeloxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Nickeleisencyanür hervor, der einen Stich in's Grüne hat und in Chlorwasserstoffsäure unauflöslich ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in Nickeloxydauflösungen einen gelbgrünen Niederschlag von Nickeleisencyanid, der unlöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in neutralen Nickeloxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelnickel, die über demselben stehende Flüssigkeit bleibt dabei schwarz gefärbt. Im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel ist dieser Niederschlag fast unlöslich.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, verursacht in neutralen Nickeloxydauflösungen sogleich keine Fällung. Die Auflösung färbt sich etwas schwärzlich, und nach längerer Zeit entsteht ein sehr geringer schwarzer Niederschlag von Schwefelnickel. Ist die Auflösung sauer, so erfolgt auch nach langer Zeit keine Trübung.

Alle in Wasser auflösliche Nickeloxydsalze werden durch's Glühen beim Zutritt der Luft zersetzt, und lösen sich dann nicht mehr vollständig in Wasser auf. Das schwefelsaure Nickeloxyd wird indessen durch eine sehr starke Hitze nur theilweise zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Nickeloxydsalze röthen das Lackmuspapier schwach.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Nickeloxyds lösen sich fast alle in Säuren, z. B. in Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure, auf. Uebersättigt man eine solche Auflösung mit Ammoniak, so wird das Salz nicht gefällt, sondern durch einen Ueberschufs des Ammoniaks aufgelöst; die Auflösung nimmt, wenn sie nicht zu sehr verdünnt worden ist, eine blaue Farbe an, wodurch sich die Gegenwart des Nickeloxyds sogleich erweist.

Durch das Löthrohr können die Nickeloxydsalze dadurch erkannt werden, dafs sie dem Borax und dem Phosphorsalze in der äufsern Flamme eine röthliche Farbe mittheilen, deren Intensität beim Erkalten allmählig abnimmt, bis sie endlich oft ganz verschwindet. Durch Soda werden sie auf Kohle zu einem weifsen, metallischen, magnetischen Pulver reducirt. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 94.)

Die Auflösungen der Nickeloxydsalze unterscheiden sich von denen der Salze, von welchen im Vorhergehenden geredet worden ist, Kobaltoxydauflösungen ausgenommen, durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Von den Kobaltoxydauflösungen unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen Ammoniak, und durch das Verhalten der ammoniakalischen Auflösungen gegen Kali.

Sehr viele nicht flüchtige organische Substanzen verhindern die Fällung des Nickeloxyds durch Alkalien, aber nicht die durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

---

b. Nickelsuperoxyd.

Dies ist schwarz von Farbe, und entwickelt beim Glühen Sauerstoffgas. Von concentrirter Chlorwasser-

stoffsäure wird es unter Entwickelung von Chlorgas aufgelöst. Vor dem Löthrohr verhält es sich wie Nickeloxyd.

19. Eisenoxyde.

a. Eisenoxydul.

Dies ist im reinen Zustande fast unbekannt; auch das Hydrat desselben hat man im trocknen Zustande noch nicht rein darstellen können, weil es sich, vorzüglich auf der Oberfläche, sehr leicht an der Luft höher oxydirt. Es ist indessen nicht nur in Auflösungen von Eisenoxydulsalzen enthalten, sondern bildet sich auch, wenn Eisen in verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, was unter Wasserstoffgasentwickelung geschieht.

Eine Auflösung von Kali bringt in Eisenoxydulauflösungen einen flockigen Niederschlag von Eisenoxydulhydrat hervor, der im Anfange fast weifs ist, nach sehr kurzer Zeit aber durch Oxydation grau, und dann grün wird; da, wo er in Berührung mit atmosphärischer Luft ist, wird er noch dunkler und endlich rothbraun. Filtrirt man den grünen Niederschlag, so wird er auf dem Filtrum, wo er sehr viel Berührung mit der Luft hat, bald rothbraun.

Ammoniak bewirkt in Eisenoxydulauflösungen dieselben Erscheinungen wie Kali. Hat man zu der Auflösung des Eisenoxyduls eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak gesetzt, so entsteht durch Ammoniak kein Niederschlag von Eisenoxydulhydrat; bei Berührung mit der Luft bildet sich dann aber bald ein geringer grüner Niederschlag, der auf der Oberfläche rothbraun wird.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in Eisenoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul hervor, ohne dafs ein Brausen von entweichender Kohlensäure dabei statt findet. Dieser Niederschlag wird später grün und auf der

Oberfläche eben so rothbraun, wie der, welcher durch eine Auflösung von reinem Kali in Eisenoxydulauflösungen entsteht. Eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak löst diesen Niederschlag zwar auf, doch entsteht dann bei Berührung mit der Luft ein grüner Niederschlag, der auf der Oberfläche der Flüssigkeit rothbraun wird. Es entsteht dieser Niederschlag aber später, als wenn statt des kohlensauren Kali's Ammoniak zu der Flüssigkeit hinzugesetzt wird.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bewirkt in Eisenoxydulauflösungen, unter Entweichen von Kohlensäuregas, einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen Eisenoxydulauflösungen eben so wie eine Auflösung von kohlensaurem Kali.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in neutralen Eisenoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxydul hervor, der bei Berührung mit der Luft erst nach längerer Zeit blaugrünlich wird.

Auflösungen von Oxalsäure und saurem oxalsauren Kali färben Eisenoxydulauflösungen sogleich gelb, und bewirken in denselben nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag von oxalsaurem Eisenoxydul, der durch ein Uebermaafs von hinzugefügter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Neutrale oxalsaure Alkalien geben sogleich und noch deutlicher diesen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in Eisenoxydulauflösungen einen Niederschlag von Eisencyanür hervor, der beim völligen Ausschlufs der Luft im ersten Augenblicke weifs sein würde, aber sonst immer hellblau erscheint. Durch längeres Stehen wird er dunkelblau. In Chlorwasserstoffsäure löst er sich nicht auf.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt in Eisenoxydulauflösungen sogleich einen dunkelblauen

Niederschlag von Eisencyanürcyanid (Berlinerblau), der in Säuren unlöslich ist.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak giebt in neutralen Eisenoxydulauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen, der sich bei Berührung mit der Luft oxydirt und rothbraun wird. Hierdurch unterscheidet sich das Schwefeleisen vom Schwefelkobalt und vom Schwefelnickel. In einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak ist es unauflöslich.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in neutralen Eisenoxydulauflösungen keinen Niederschlag.

Die in Wasser auflöslichen Eisenoxydulsalze werden durch Glühen beim Zutritt der Luft zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Eisenoxydulsalze röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Eisenoxyduls lösen sich fast alle in Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure auf. Uebersättigt man diese Auflösung mit Ammoniak, so scheidet sich das unlösliche Salz gewöhnlich aus, es wird aber doch durch hinzugesetztes Schwefelwasserstoff-Ammoniak sogleich schwarz gefärbt.

Durch das Löthrohr kann man die Eisenoxydulsalze sehr leicht erkennen. Sie ertheilen nämlich, wenn sie auf Kohle mit Borax oder Phosphorsalz in der äufsern Flamme geschmolzen werden, dem Glase eine dunkelrothe Farbe, die beim Erkalten heller wird; beim Erhitzen in der innern Flamme färben sie das Glas grün, doch verschwindet diese Farbe beim Erkalten gänzlich, wenn der Eisengehalt nicht zu grofs ist. Die kleinsten Quantitäten von Eisenoxydul geben dem Phosphorsalz, selbst wenn sie in der äufseren Flamme darin aufgelöst werden, eine grüne Farbe, die während des Erkaltens an Intensität abnimmt, und beim vollständigen Erkalten ganz verschwindet. — Durch Schmelzen mit Soda auf Kohle werden die Eisenoxydulsalze reducirt; nach Abschlämmung der

Kohle bleibt dann ein magnetisches Metallpulver zurück. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 92.)

Die Auflösungen des Eisenoxyduls können durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak und gegen Kaliumeisencyanidauflösung leicht erkannt werden.

Die Gegenwart vieler nicht flüchtiger organischer Substanzen hindert die Fällung des Eisenoxyduls durch Alkalien.

---

b. Eisenoxyd.

Im reinen Zustande hat das Eisenoxyd, wenn es pulverförmig ist, eine rothbraune Farbe; das in der Natur vorkommende krystallisirte Eisenoxyd (Eisenglanz) ist grau und metallisch-glänzend; das aus seinen Auflösungen gefällte Eisenoxyd ist nach dem Glühen schwarz, doch giebt dies, so wie auch der Eisenglanz, ein rothes Pulver. Das frisch gefällte Oxyd ist in Säuren leichtlöslich; wenn es geglüht worden ist, geschieht die Auflösung weit schwieriger, aber doch noch vollständig, und zwar am besten in Chlorwasserstoffsäure.

Eine Auflösung von Kali bildet in Eisenoxydauflösungen einen rothbraunen voluminösen Niederschlag von Eisenoxydhydrat, der unauflöslich im überschüssig zugesetzten Kali ist.

Ammoniak verhält sich gegen Eisenoxydauflösungen wie Kali.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in Eisenoxydauflösungen eine rothbraune Fällung, deren Farbe etwas lichter ist, als die des Niederschlags, der durch reines Kali oder Ammoniak in Eisenoxydauflösungen entsteht. Dieser Niederschlag besteht aus Eisenoxydhydrat, das gewöhnlich etwas Kohlensäure enthält.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem

Kali bringt unter Entwickelung von Kohlensäuregas einen licht rothbraunen Niederschlag hervor. Beim Kochen entweicht noch mehr Kohlensäuregas, und der Niederschlag färbt sich dunkler.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen Eisenoxydauflösungen wie kohlensaures Kali.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bildet in neutralen Eisenoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd. Durch Zusatz von Ammoniak wird dieser Niederschlag braun, und nach einiger Zeit hat er sich völlig darin aufgelöst.

Eine Auflösung von Oxalsäure giebt in neutralen Eisenoxydauflösungen keinen Niederschlag; die Flüssigkeit wird dadurch gelblich gefärbt.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Eisenoxydauflösungen sogleich einen dunkelblauen Niederschlag von Eisencyanürcyanid, der unlöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in Eisenoxydauflösungen keinen Niederschlag; die Flüssigkeit wird häufig dadurch etwas dunkler gefärbt.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in neutralen Eisenoxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen hervor, der unlöslich im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel ist; bei Berührung mit der Luft oxydirt er sich und färbt sich rothbraun.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, verursacht in neutralen und sauren Eisenoxydauflösungen einen milchicht weifsen Niederschlag von abgeschiedenem Schwefel. Die Flüssigkeit enthält dann Eisenoxydul.

Durch Glühen beim Zutritt der Luft werden die in Wasser auflöslichen Eisenoxydsalze zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Eisenoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Eisenoxyds lösen sich in Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure auf. Setzt man zu dieser Auflösung eine Auflösung von Kali oder Ammoniak, und zwar nur wenig mehr als zur Sättigung erforderlich ist, so wird dadurch die unlösliche Verbindung mit der ihr eigenthümlichen Farbe, die in den meisten Fällen, wie z. B. beim phosphorsauren und arseniksauren Eisenoxyd, weifs ist, niedergeschlagen. Je mehr man aber von diesen Alkalien, und besonders vom Kali, hinzusetzt, desto rothbrauner wird die Fällung. Durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak wird dieser Niederschlag sogleich schwarz gefärbt und in Schwefeleisen verwandelt.

Vor dem Löthrohr verhalten sich die Eisenoxydsalze ganz eben so wie die Eisenoxydulsalze.

Die Auflösungen des Eisenoxyds unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser, gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak und gegen eine Auflösung von Kaliumeisencyanür sehr deutlich von den Auflösungen anderer Basen, und können dadurch leicht erkannt werden.

Alle nicht flüchtige organische Substanzen verhindern die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien vollkommen, wenn sie in nicht zu geringer Menge vorhanden sind. Durch eine Auflösung von Kaliumeisencyanür wird jedoch dann noch ein Niederschlag bewirkt; auch durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak entsteht, wenn die Auflösung vorher durch Ammoniak übersättigt worden ist, in der dadurch nicht getrübten Flüssigkeit die schwarze Fällung von Schwefeleisen. Aus Flüssigkeiten, die gewisse organische Substanzen, wie z. B. Eiweifs, enthalten, sondert sich das in denselben gefällte Schwefeleisen schwer oder gar nicht ab, sondern bleibt lange in der-

derselben suspendirt, und theilt derselben eine grüne Farbe mit.

Verbindungen von Eisenoxydul und Eisenoxyd kommen sehr häufig in der Natur unter dem Namen von Magneteisenstein vor. Sie bilden sich auch, wenn Eisen an der Luft geglüht wird (Hammerschlag). Diese Verbindungen sind schwarz. Um in ihnen die Gegenwart beider Oxyde zu erkennen, löst man sie in einer verschlossenen Flasche in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, und setzt zu einem Theile der Auflösung einen Ueberschufs einer gesättigten Auflösung von Schwefelwasserstoffgas in Wasser; durch einen milchicht weifsen Niederschlag von ausgeschiedenem Schwefel ergiebt sich dann die Gegenwart des Eisenoxyds. Den andern Theil der Auflösung verdünnt man mit Wasser, und setzt zu demselben eine Auflösung von Kaliumeisencyanid; durch die Entstehung des dunkelblauen Niederschlags wird die Gegenwart des Eisenoxyduls erwiesen.

20. Cadmiumoxyd.

Das reine Cadmiumoxyd hat eine braunrothe Farbe, wenigstens ist es im gepulverten Zustande braunroth; durch Erhitzen wird es nicht verflüchtigt. Wenn aber das Cadmiumoxyd mit organischen Substanzen oder mit Kohlenpulver gemengt ist, so verflüchtigt es sich beim Erhitzen, weil es dann zu Cadmium reducirt wird, welches leichtflüchtig ist. — Das Hydrat des Cadmiumoxyds ist weifs; es verliert beim Erhitzen sein Wasser, und bekommt dann die rothbraune Farbe des Oxyds. In Säuren löst sich das Oxyd und das Hydrat desselben leicht auf.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen der im Wasser auflöslichen Cadmiumoxydsalze einen weifsen Niederschlag von Cadmiumoxydhydrat hervor, der im Uebermaafs von hinzugefügtem Kali unauflöslich ist.

Ammoniak bewirkt in neutralen Cadmiumoxydauf-

lösungen einen weifsen Niederschlag von Cadmiumoxydhydrat, der in einem geringen Uebermaafs von hinzugefügtem Ammoniak sehr leicht auflöslich ist.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali verursacht in Cadmiumoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Cadmiumoxyd, der unauflöslich in einem Uebermaafs von einfach kohlensaurem Kali ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bringt in neutralen Cadmiumoxydauflösungen, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, ebenfalls einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Cadmiumoxyd hervor.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt in Cadmiumoxydauflösungen, wenn diese auch viel Chlorwasserstoff-Ammoniak aufgelöst enthalten, einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Cadmiumoxyd, der unauflöslich in einem Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak ist.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in neutralen Cadmiumoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Cadmiumoxyd hervor.

Eine Auflösung von Oxalsäure trübt sogleich neutrale Cadmiumoxydauflösungen. Dieser Niederschlag von oxalsaurem Cadmiumoxyd löst sich in reinem Ammoniak leicht auf.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in Cadmiumoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Cadmiumeisencyanür hervor, der einen sehr schwachen Stich in's Gelbliche hat und auflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in Cadmiumoxydauflösungen einen gelben Niederschlag von Cadmiumeisencyanid, der auflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in

neutralen Cadmiumoxydauflösungen einen gelben Niederschlag von Schwefelcadmium, der unauflöslich im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel ist.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in neutralen und in sauren Cadmiumoxydauflösungen einen gelben Niederschlag von Schwefelcadmium hervor.

Eine Stange metallischen Zinks schlägt das Cadmium aus seinen Auflösungen metallisch als graue glänzende Blättchen nieder.

Die in Wasser auflöslichen Cadmiumoxydsalze zersetzen sich beim Glühen an der Luft.

Die Auflösungen der neutralen Cadmiumoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Cadmiumoxyds lösen sich in Säuren auf. In diesen sauren Auflösungen kann die Gegenwart des Cadmiumoxyds sehr leicht an dem gelben Niederschlage erkannt werden, der durch Schwefelwasserstoffwasser, oder durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in denselben gebildet wird.

Durch das Löthrohr können die Cadmiumoxydsalze dadurch erkannt werden, dafs sie, mit Soda gemengt, beim Erhitzen auf Kohle in der innern Flamme, die Kohle mit einem braunrothen Pulver beschlagen. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 91.)

Die Cadmiumoxydauflösungen können durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser und gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak leicht erkannt, und von den Auflösungen der vorhergehenden Basen unterschieden werden.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen verhindert die Fällung des Cadmiumoxyds aus seinen Auflösungen durch reines Kali, aber nicht die durch Auflösungen kohlensaurer Alkalien.

21. Bleioxyde.

a. Bleioxyd.

Das Bleioxyd hat im reinen Zustande eine gelbe Farbe; wird es gerieben, so hat das Pulver einen Stich in's Röthliche. In der Rothglühhitze schmilzt das Bleioxyd leicht, und ist dann, wenn es in grofser Menge geschmolzen worden ist, schuppig und von gelbrother oder von gelber Farbe, das Pulver ist aber röthlich gelb. In der Weifsglühhitze verflüchtigt es sich, vorzüglich beim Zutritt der Luft. Wenn das Bleioxyd mit organischen Substanzen oder mit Kohlenpulver gemengt ist, so reducirt es sich beim Erhitzen sehr leicht. In Wasser ist das Oxyd nicht ganz unauflöslich. Das beste Auflösungsmittel desselben ist Salpetersäure, oder auch Essigsäure. Wird das Bleioxyd hierdurch nicht vollständig aufgelöst, so ist es nicht rein. Die im Handel vorkommende Bleiglätte enthält sehr oft Kieselsäure, die bei der Behandlung mit Säuren ungelöst zurückbleibt.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen der auflöslichen Bleioxydsalze einen weifsen Niederschlag von Bleioxydhydrat hervor, der in einem ziemlich grofsen Ueberschusse des Fällungsmittels auflöslich ist.

Ammoniak bewirkt in Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der gewöhnlich aus einem basischen Bleioxydsalze besteht, und der sich in einem Ueberschusse von Ammoniak nicht wieder auflöst. (Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd wird durch Ammoniak, selbst bei bedeutender Concentration der Auflösung, nicht sogleich getrübt; nur nach längerer Zeit setzt sich ein überbasisches essigsaures Salz ab.)

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali giebt in Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd, der unlöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels, aber auflöslich in reinem Kali ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bringt unter Entweichung von Kohlensäuregas denselben Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd hervor.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen Bleioxydauflösungen wie eine Auflösung kohlensauren Kali's.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bildet in neutralen Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd, der in einer Auflösung von reinem Kali löslich ist.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in neutralen Bleioxydauflösungen sogleich einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Bleioxyd.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Bleieisencyanür hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in Bleioxydauflösungen keinen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in Bleioxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels unlöslich ist.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bildet in neutralen und sauren Bleioxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei. Bei äufserst geringen Mengen von aufgelöstem Bleioxyd entsteht in Flüssigkeiten durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser eine braune Färbung.

Eine Stange metallischen Zinks schlägt das Blei aus seinen Auflösungen metallisch als schwarzgraue glänzende Blättchen nieder.

Die Bleioxydauflösungen werden noch durch einige Reagentien gefällt, die in den Auflösungen der meisten der bisher abgehandelten Oxyde keine Niederschläge hervorbringen.

Verdünnte Schwefelsäure und Auflösungen von schwefelsauren Salzen geben in Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, der in verdünnten Säuren schwerlöslich oder unlöslich, aber in einer Auflösung von Kali löslich ist. An diesem Niederschlage erkennt man vorzüglich die Gegenwart des Bleioxyds in Auflösungen, da die Schwefelsäure nur mit der Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und mit dem Bleioxyd Verbindungen bildet, die in verdünnten Säuren unlöslich oder schwerlöslich sind. Von den schwefelsauren Erden unterscheidet sich das schwefelsaure Bleioxyd dadurch, dafs es sich in einer Auflösung von Kali auflöst, und besonders dadurch, dafs es sich augenblicklich schwarz färbt, wenn es mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak befeuchtet wird.

Chlorwasserstoffsäure und Auflösungen von Chlormetallen bewirken in Bleioxydauflösungen, die nicht sehr verdünnt sind, einen weifsen Niederschlag von Chlorblei, der aber schon durch Zusatz von Wasser wieder aufgelöst wird. In dieser Auflösung des Chlorbleies bringt Ammoniak einen weifsen Niederschlag hervor, der eine Verbindung von Chlorblei und Bleioxyd ist. — Der durch Chlorwasserstoffsäure, oder durch Auflösungen von Chlormetallen entstandene Niederschlag löst sich auch in Kali auf.

Eine Auflösung von Jodkalium bildet in Bleioxydauflösungen einen gelben Niederschlag von Jodblei, der in einem grofsen Uebermaafs des Fällungsmittels auflöslich ist.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali bringt in Bleioxydauflösungen einen gelben Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd hervor, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich, aber in einer Auflösung von reinem Kali auflöslich ist. Durch Digeriren mit Ammoniak wird der gelbe Niederschlag röthlich, indem er sich in basisches chromsaures Bleioxyd verwandelt.

Die in Wasser auflöslichen Bleioxydsalze zersetzen sich beim Glühen an der Luft.

Die Auflösungen der neutralen Bleioxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Die meisten der in Wasser unlöslichen Bleioxydsalze lösen sich in Salpetersäure auf. In dieser Auflösung entsteht, wenn sie nicht zu sauer und mit Wasser verdünnt ist, durch Zusatz von Schwefelsäure ein Niederschlag. Das schwefelsaure Bleioxyd ist in verdünnter Salpetersäure nicht löslich; es wird aber daran leicht für ein metallisches Salz erkannt, dafs es, mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak befeuchtet, sogleich schwarz wird, und mit Soda auf Kohle durch das Löthrohr behandelt, sehr leicht metallisches Blei giebt.

Durch das Löthrohr können die Bleioxydsalze dadurch erkannt werden, dafs sie, mit Soda gemengt, auf Kohle sehr leicht durch die innere Flamme zu metallischen Bleikörnern, die sich mit dem Hammer ausplatten lassen und nicht spröde sind, reducirt werden, während die Kohle mit einem gelben Anflug beschlagen wird. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 98.)

Die Bleioxydauflösungen können sehr leicht durch ihr Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure von den Auflösungen anderer Oxyde unterschieden werden. Von den Auflösungen der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

Wenn eine Auflösung von Bleioxyd sehr viele organische Substanzen enthält, und selbst ganz dunkel dadurch gefärbt ist, so hindert dies doch nicht die Fällung des Bleioxyds durch Schwefelsäure. In dem gefällten Niederschlag erkennt man sehr leicht die Gegenwart des Bleioxyds, wenn man ihn vor dem Löthrohr auf Kohle mit Soda schmilzt. Enthält die Auflösung Gummi, so setzt

sich das schwefelsaure Bleioxyd nicht gut ab, sondern bleibt lange in der Flüssigkeit suspendirt, und läfst sich schwer filtriren.

Sind in einer Flüssigkeit, die viele organische Substanzen enthält, nur Spuren von Bleioxyd aufgelöst, so erhält man durch Schwefelsäure keine Fällung. In diesem Falle macht man die Auflösung durch Salpetersäure sehr wenig sauer, und leitet einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe. Das Bleioxyd wird hierdurch vollständig als Schwefelblei gefällt, doch setzt sich der Niederschlag erst nach längerer Zeit vollständig ab. Wenn das Volum der Flüssigkeit gering ist, so braucht man nur Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschufs zu derselben hinzuzusetzen, um das Bleioxyd als Schwefelblei zu fällen. Dies wird ebenfalls vor dem Löthrohr mit Soda auf Kohle geschmolzen, um das metallische Blei daraus zu erhalten.

Ist hingegen Bleioxyd mit festen oder breiartigen organischen Substanzen gemengt, so ist es am besten, das Ganze mit kohlensaurem Natron zu mengen und in einem bedeckten hessischen Tiegel zu glühen; hierbei mufs man jedoch eine zu starke Hitze vermeiden, damit sich das reducirte Blei nicht verflüchtigen kann. Nach dem Erkalten wird dann die geschmolzene Masse in einem Mörser von Achat mit Wasser gerieben, und die Kohle sorgfältig abgeschlämmt; es bleibt das reducirte metallische Blei im Mörser zurück, und kann als solches leicht erkannt werden.

---

b. Rothes Bleisuperoxyd (Mennige).

Dieses Oxyd ist pulverförmig, und hat eine ziegelrothe Farbe. Bei schwachem Erhitzen färbt es sich schwarz, und wird beim Erkalten wieder roth; durch stärkeres Erhitzen wird es in Bleioxyd verwandelt, während Sauerstoffgas entweicht. Wenn dieses Superoxyd verfälscht ist, z. B. durch Ziegelmehl, so entdeckt man dies am be-

sten, wenn man das geglühte Oxyd mit verdünnter Salpetersäure behandelt; es bleibt dann das Ziegelmehl ungelöst zurück. Durch Salpetersäure und Essigsäure wird das ungeglühte rothe Bleisuperoxyd braun; es wird dadurch in braunes Bleisuperoxyd verwandelt, welches ungelöst bleibt, und in Bleioxyd, welches sich in der Säure auflöst. Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure bildet sich Chlorblei, während Chlorgas entwickelt wird.

Vor dem Löthrohre verhält sich das rothe Superoxyd wie das Oxyd, da es durch Erhitzen in dieses verwandelt wird.

---

c. Braunes Bleisuperoxyd.

Dieses ist dunkelbraun und pulverförmig. Durch Erhitzen wird es unter Sauerstoffentwickelung in Bleioxyd, ohne erst rothes Superoxyd zu bilden, verwandelt. Wird es mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, so verwandelt es sich unter Entwickelung von Chlor schon in der Kälte in Chlorblei.

Vor dem Löthrohr verhält es sich wie Bleioxyd.

22. Wismuthoxyd.

Im reinen Zustande hat das Wismuthoxyd eine gelbe Farbe; beim Erhitzen färbt es sich dunkler, doch bekommt es nach dem Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder. Durch starke Hitze läfst es sich zu einem gelben Glase schmelzen. Bei einer nicht gar zu hohen Hitze verflüchtigt es sich nicht. Durch Glühen mit organischen Substanzen oder Kohlenpulver wird es sehr leicht zu metallischem Wismuth reducirt. In Säuren löst sich das Wismuthoxyd leicht auf.

Sehr viele Wismuthoxydsalze lösen sich zwar in Wasser auf, doch geschieht die Auflösung nicht vollständig, da sie durch das Wasser in ein saures und in ein basisches Salz verwandelt werden, wovon das saure Salz sich im Wasser auflöst, während das basische ungelöst

zurückbleibt und die Flüssigkeit milchicht macht. Wenn eine hinreichende Menge Salpetersäure hinzugesetzt wird, so geschieht die Auflösung vollständig, und die Flüssigkeit bleibt klar. Die Reagentien bringen dann folgende Erscheinungen in derselben hervor:

Eine Auflösung von Kali giebt einen weifsen Niederschlag von Wismuthoxydhydrat, der unauflöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist.

Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Wismuthoxyd, der ebenfalls unauflöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali giebt denselben Niederschlag unter Entweichen von Kohlensäuregas.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Wismuthoxyd.

Eine Auflösung von Oxalsäure verursacht sogleich keine Fällung; erst nach längerer Zeit wird dadurch ein krystallinischer Niederschlag von oxalsaurem Wismuthoxyd gebildet.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt einen weifsen Niederschlag von Wismutheisencyanür hervor, der unauflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt einen blafsgelben Niederschlag von Wismutheisencyanid, der auflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bildet einen schwarzen, in kleinen Mengen sehr dunkelbraunen Niederschlag von Schwefelwismuth, der unauflöslich im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel ist.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom

von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelwismuth; auch in sauren Auflösungen wird dieser Niederschlag hervorgebracht. Wenn nur kleine Mengen von Wismuthoxyd in der Auflösung enthalten sind, so ist der Niederschlag dunkelbraun. Er wird leicht zu metallischem Wismuth reducirt, wenn man ihn, mit Soda gemengt, auf Kohle durch die innere Flamme des Löthrohrs erhitzt.

Durch eine Stange metallischen Zinks wird das Wismuth aus seinen Auflösungen, wenn diese auch durch hinzugesetztes Wasser milchicht geworden sind, metallisch, als eine schwarze schwammige Masse, niedergeschlagen.

Die Wismuthoxydauflösungen können noch durch folgende Reagentien erkannt werden.

Eine Auflösung von Jodkalium bildet in Wismuthoxydauflösungen einen braunen Niederschlag von Jodwismuth, der sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels leicht auflöst.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali verursacht in Wismuthoxydauflösungen einen gelben Niederschlag von chromsaurem Wismuthoxyd, der auflöslich in verdünnter Salpetersäure ist.

Die Wismuthoxydsalze zersetzen sich, wenn sie beim Zutritt der Luft geglüht werden.

Die Auflösungen der Wismuthoxydsalze, die nur saures Salz enthalten können, röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Wismuthoxyds lösen sich in Säuren auf; die Auflösungen werden beim Zusatz von Wasser milchicht, wenn die Menge der zur Auflösung angewandten Säure nicht zu grofs gewesen ist. Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in ihnen einen dunkelbraunen oder schwarzen Niederschlag, der auf Kohle durch's Löthrohr vermittelst Soda leicht zu Wismuthkugeln reducirt werden kann.

Durch das Löthrohr können die Wismuthoxydsalze dadurch leicht erkannt werden, dafs sie, mit Soda ge-

mengt, durch die innere Flamme sehr leicht zu metallischen Wismuthkörnern, die unter dem Hammer zerspringen und spröde sind, reducirt werden, während die Kohle mit einem gelben Anflug beschlägt. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 95.)

Die Wismuthoxydsalze können durch ihr Verhalten gegen Wasser und gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak leicht erkannt werden. Von Bleioxydauflösungen unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen eine Auflösung von Kali, und auch noch dadurch, dafs verdünnte Schwefelsäure in den Auflösungen derselben keinen Niederschlag hervorbringt. Die durch das Löthrohr reducirten Wismuthkugeln unterscheiden sich von den reducirten Bleikugeln durch ihre Sprödigkeit.

Durch die Gegenwart nicht flüchtiger organischer Substanzen wird die Fällung der Wismuthoxydauflösungen durch Wasser und Alkalien nicht gehindert.

23. Uranoxyde.

a. Uranoxydul.

Im reinen Zustande hat das Uranoxydul, wenn es aus dem durch Ammoniak gefällten Oxyde durch Glühen und darauf folgende Digestion mit Chlorwasserstoffsäure erhalten worden ist, eine dunkel schwarzgraue Farbe; bei sehr feiner Zertheilung hingegen ist es grün. In Chlorwasserstoffsäure löst es sich beinahe gar nicht auf; von Schwefelsäure, die sehr wenig mit Wasser verdünnt worden ist, wird es in der Wärme aufgelöst, und bildet damit eine grüne Flüssigkeit. In Salpetersäure ist es leicht auflöslich; die Auflösung enthält dann indessen Uranoxyd.

Die Auflösung des Uranoxyduls in Schwefelsäure verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von Kali bewirkt darin einen volu-

minösen braunen Niederschlag von Uranoxydulhydrat, der in einem Uebermaafse des Fällungsmittels unlöslich ist.

Ammoniak giebt in Uranoxydulauflösungen einen schwarzbraunen Niederschlag von Uranoxydulhydrat, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich ist. Nach sehr langer Zeit werden die obern Schichten dieses Niederschlags gelb, indem sie sich in Uranoxyd verwandeln.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in Uranoxydulauflösungen einen schmutzig-grünlichen Niederschlag von kohlensaurem Uranoxydul hervor, der in einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bewirkt dasselbe, nur ist der Niederschlag im Ueberschufs des Fällungsmittels noch auflöslicher.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich wie eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt, wenn die Uranoxydulauflösung nicht zu viel freie Säure enthält, einen schmutzigen grünlichweifsen Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxydul.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt selbst in sehr sauren Uranoxydulauflösungen sehr bald einen schmutzig-hellgelblich-grünen Niederschlag von oxalsaurem Uranoxydul hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Uranoxydulauflösungen einen rothbraunen Niederschlag von Uraneisencyanür.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in Uranoxydulauflösungen sogleich keinen Niederschlag; nach ziemlich langer Zeit aber entsteht dadurch ein rothbrauner Niederschlag.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in Uranoxydulauflösungen, die so genau wie möglich neu-

tralisirt worden sind, einen schwarzen Niederschlag von Schwefeluran, der sich gut senkt und in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist; die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist nur durch das überschüssig hinzugesetzte Fällungsmittel gelblich gefärbt.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in Uranoxydulauflösungen keinen Niederschlag hervor.

Vor dem Löthrohr verhält sich das Uranoxydul wie Uranoxyd (S. 96.).

Die Auflösungen des Uranoxyduls können am besten von denen anderer Substanzen dadurch unterschieden werden, dafs man durch Behandlung mit Salpetersäure das Oxydul in denselben in Oxyd verwandelt, von dessen Erkennung durch Reagentien weiter unten die Rede ist. In fester Form kann das Oxydul leicht durch's Löthrohr erkannt werden.

Die nicht flüchtigen organischen Substanzen verhindern die Fällung des Uranoxyduls aus seinen Auflösungen durch Alkalien.

---

b. Uranoxyd.

In seinem frisch gefällten Zustande hat das Uranoxyd eine gelbe Farbe; durch Glühen wird es zu Oxydul reducirt, und ist dann dunkel schwarz-grün; das nicht reducirte Oxyd kann aus der geglühten Masse durch Chlorwasserstoffsäure ausgezogen werden. Wenn das Uranoxyd aus seiner Auflösung durch Kali oder Natron niedergeschlagen, oder wenn durch Ammoniak die Fällung desselben aus einer Auflösung geschehen ist, die diese Alkalien, oder auch alkalische Erden enthielt, so wird der Niederschlag durch Glühen oranienroth, und besteht dann aus den feuerfesten Basen und Uranoxyd, welches mit diesen chemisch verbunden ist, und sich in

diesem Zustande durch Glühen nicht zu Oxydul reduciren läfst. — Das Uranoxyd löst sich leicht in Säuren auf; die Auflösung desselben verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von Kali bringt in derselben einen gelben Niederschlag von Uranoxyd-Kali hervor, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Ammoniak verhält sich eben so, nur besteht der Niederschlag aus Uranoxyd-Ammoniak.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in Uranoxydauflösungen eine gelbe Fällung von kohlensaurem Uranoxyd, die in einem Uebermaafse des Fällungsmittels auflöslich ist. Nach langer Zeit bildet sich in dieser Auflösung ein gelber Niederschlag.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali giebt in Uranoxydauflösungen einen gelben Niederschlag von kohlensaurem Uranoxyd, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels leicht auflöslich ist. Aus dieser Auflösung scheidet sich nach längerer Zeit kein Uranoxyd ab.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in Uranoxydauflösungen, wenn sie nicht zu viel freie Säure enthalten, einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxyd hervor, der einen Stich in's Gelbliche hat.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Uranoxydauflösungen einen rothbraunen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt keinen Niederschlag in Uranoxydauflösungen.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in Uranoxydauflösungen, die keinen Ueberschufs von Säure enthalten, einen braunen Niederschlag von Schwefeluran hervor, der durch einen Ueberschufs des Fällungsmittels nicht merklich aufgelöst wird; die über dem Niederschlag ste-

hende Flüssigkeit ist indessen im Anfange schwarz gefärbt; später setzt sich der Niederschlag völlig ab.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in Uranoxydauflösungen keinen Niederschlag.

Durch Glühen beim Zutritt der Luft werden die im Wasser auflöslichen Salze des Uranoxyds zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Uranoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Die im Wasser unlöslichen Salze des Uranoxyds lösen sich fast alle in Chlorwasserstoffsäure auf. Einige von ihnen verhalten sich oft dem Uranoxyd ähnlich, so dafs man die Gegenwart der Säure, welche mit demselben verbunden ist, übersehen hat. Es ist am besten, dann die Uranoxydverbindung in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, die Auflösung mit Ammoniak zu übersättigen, und Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzuzusetzen. Der Niederschlag wird darauf mit Chlorwasserstoffsäure digerirt; die filtrirte Auflösung enthält dann Uranoxydul aufgelöst. In der vom Schwefeluran abfiltrirten Flüssigkeit findet man die Säure, die mit dem Uranoxyd verbunden war.

Durch das Löthrohr lassen sich das Uranoxyd und dessen Salze dadurch erkennen, dafs sie, in Phosphorsalz auf Platindraht aufgelöst, demselben in der äufsern Flamme eine gelbliche Farbe mittheilen, welche einen starken Stich in's Grünliche hat, der sich durch's Erkalten noch so vermehrt, dafs die Farbe fast nur grün erscheint. In der innern Flamme ist die Farbe grün. In Borax auf Platindraht aufgelöst, ist die Farbe desselben in der äufsern Flamme deutlich gelb, in der innern Flamme grün. Uranoxydul verhält sich vor dem Löthrohr wie Uranoxyd. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 87.)

Durch die gelbe Farbe der Niederschläge, welche in Uranoxydauflösungen durch reine und kohlensaure Alkalien

kalien hervorgebracht werden, und durch das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak zeichnet sich das Uranoxyd in seinen Auflösungen so aus, dafs es mit keiner Base, von welcher im Vorhergehenden die Rede war, verwechselt werden kann.

Enthält eine Uranoxydauflösung viele nicht flüchtige organische Substanzen, so wird das Oxyd durch Alkalien nicht gefällt.

24. Kupferoxyde.

a. Kupferoxydul.

Das Kupferoxydul ist, wie es in der Natur als Rothkupfererz vorkömmt, kupferroth; im gepulverten Zustande hat es eine cochenillerothe Farbe. Es verändert sich an der Luft nicht. Wird es beim Zutritt der Luft geglüht, so verwandelt es sich in Oxyd, aber beim Ausschlufs der Luft erleidet es durch nicht zu starkes Glühen keine Veränderung. Verdünnte Schwefelsäure und andere Säuren verwandeln es in metallisches Kupfer, das sich abscheidet, und in Kupferoxyd, welches sich in der angewandten Säure auflöst; nur von Chlorwasserstoffsäure wird das Kupferoxydul, wenn diese in einem Ueberschusse vorhanden ist, als Kupferchlorür aufgelöst. Die Auflösung hat eine braune Farbe, sie verwandelt sich bei Berührung mit der Luft nach und nach in eine Auflösung von Kupferchlorid, und färbt sich dann grün. Wird weniger Chlorwasserstoffsäure angewandt, so verwandelt sich das Kupferoxydul in ein weifses Pulver, welches Kupferchlorür ist. In der Auflösung des Kupferoxyduls in einem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure wird durch einen Zusatz von einer gehörigen Menge Wasser Kupferchlorür als weifses Pulver gefällt. Die Auflösung verhält sich gegen Reagentien folgendermaafsen:

Eine Auflösung von Kali, in geringer Menge zu dieser Auflösung hinzugesetzt, sättigt die freie Säure dersel-

ben, wodurch das Kupferchlorür, als ein weifser Niederschlag, gefällt wird, da es nur in freier Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist. Eine gröfsere Menge von Kali fällt einen gelbbraunen Niederschlag, welcher das Hydrat des Oxyduls ist, und in einem Ueberschusse des Fällungsmittels sich nicht auflöst. Bleibt dieser Niederschlag sehr lange der Luft ausgesetzt, so wird er nach und nach schwarzbraun, indem sich das Oxydul in Oxyd verwandelt.

Ammoniak, in einem Ueberschusse zur Auflösung des Kupferchlorürs gesetzt, würde dieselbe beim völligen Ausschlufs der Luft farbenlos machen; gewöhnlich aber wird sie schon in den ersten Augenblicken der Vermischung hellbläulich, weil sich beim Zutritt der Luft sogleich etwas Kupferchlorid bildet. Läfst man diese Auflösung an der Luft stehen, so wird sie nach kurzer Zeit dunkelblau. Diese Färbung geht sichtbar von der Oberfläche der Flüssigkeit aus, und diese ist gewöhnlich schon ganz dunkelblau, während die übrige Flüssigkeit erst hellblau gefärbt ist. In einer Kupferchlorürauflösung, zu der man Ammoniak gesetzt hat, entsteht durch eine Auflösung von Kali ein gelbbrauner Niederschlag von Kupferoxydulhydrat, wenn die Menge des hinzugesetzten Ammoniaks im Vergleich mit der des Kali's nicht zu grofs ist.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in Kupferoxydulauflösungen einen gelben Niederschlag von kohlensaurem Kupferoxydul.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bewirkt dasselbe.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen eine Kupferoxydulauflösung wie reines Ammoniak, doch entsteht aufserdem noch ein Brausen von entweichender Kohlensäure.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in Kupferoxydulauflösungen, wenn diese nicht zu sauer sind, einen weifsen Niederschlag von phosphorsau-

rem Kupferoxydul, der nach längerer Zeit durch Oxydation blaugrünlich wird.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in Kupferoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Kupferoxydul hervor, der aber durch längeres Stehen bläulichgrün wird.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Kupferoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag, der aber sehr bald rothbraun wird, wenn er in Berührung mit der Luft kömmt.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in Kupferoxydulauflösungen sogleich einen rothbraunen Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in Kupferoxydulauflösungen, wenn diese mit Ammoniak gesättigt worden sind, einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkupfer, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich ist.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in Kupferoxydulauflösungen einen braunen Niederschlag von Schwefelkupfer hervor.

Eine Auflösung von Jodkalium bewirkt in einer Kupferoxydulauflösung einen weifsen Niederschlag von Kupferjodür. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit enthält kein freies Jod.

Die in Wasser auflöslichen Kupferoxydulsalze werden durch Glühen beim Zutritt der Luft zersetzt.

Die in Wasser unlöslichen Kupferoxydulsalze lösen sich meistentheils in freier Chlorwasserstoffsäure auf. In dieser Auflösung kann das Oxydul leicht durch Behandlung mit Salpetersäure in Oxyd verwandelt werden. Wie man sich dann von der Gegenwart desselben in der Auflösung überzeugen kann, wird weiter unten, S. 104., gezeigt werden.

Vor dem Löthrohre verhält sich das Kupferoxydul wie das Kupferoxyd, nur mit dem Unterschiede, dafs, wenn es in Borax oder Phosphorsalz aufgelöst wird, es demselben schon im Anfange in der äufsern Flamme die schmutzig-braune Farbe mittheilt, die bei Anwendung des Kupferoxyds erst durch Behandlung mit der innern Löthrohrflamme entsteht.

---

b. Kupferoxyd.

Das Kupferoxyd ist pulverförmig und von schwarzer Farbe; es schmilzt bei sehr starker Hitze. Durch Erhitzen mit Kohle oder mit organischen Körpern wird es leicht, entweder zu Kupferoxydul oder zu Kupfer, reducirt. Es löst sich leicht in Säuren auf. Die Auflösung hat gewöhnlich eine blaue Farbe; geschah die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure, so ist die Farbe der Auflösung smaragdgrün. Das Hydrat des Kupferoxyds ist blau; es verliert indessen schon beim starken Trocknen und bei der Temperatur des kochenden Wassers seinen Wassergehalt und wird schwarz.

Eine Auflösung von Kali bewirkt in Kupferoxydauflösungen einen voluminösen blauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat. Dieser wird durch Kochen mit überschüssigem Kali schwarz, indem er sich in Kupferoxyd verwandelt, auch setzt er sich dann leicht ab. Kocht man eine Kupferoxydauflösung mit wenigerem Kali, als zur vollständigen Zersetzung nothwendig ist, so erhält man keinen schwarzen, sondern einen hellgrünlichen Niederschlag von einem basischen Kupferoxydsalz.

Ammoniak, in geringer Menge zu Kupferoxydauflösungen gesetzt, bewirkt einen grünlichen Niederschlag von einem basischen Kupferoxydsalze, der aber sehr leicht durch ein Uebermaafs von Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst wird. Die blaue Farbe dieser Flüssigkeit ist weit dunkler, als wenn statt des Kupferoxyds eine gleiche Menge Nickeloxyd im Uebermaafs von Am-

moniak aufgelöst wird. Selbst wenn eine Kupferoxydauflösung so verdünnt ist, dafs sie farbenlos erscheint, so wird sie durch einen Ueberschufs von Ammoniak bläulich gefärbt. In einer ammoniakalischen Kupferoxydauflösung wird durch Zusatz einer Auflösung von reinem Kali in der Kälte sogleich keine Fällung verursacht, sondern erst nach einiger Zeit entsteht dadurch, wenn die Auflösung nicht zu verdünnt war, ein blauer Niederschlag von Kupferoxydhydrat. Kocht man indessen die ammoniakalische Kupferoxydauflösung mit einer Auflösung von Kali, so bildet sich ein schwerer, schwarzer Niederschlag von Kupferoxyd. Wenn dieser sich vollständig gesetzt hat, so ist die Flüssigkeit, die vorher tief blau erscheint, ganz farbenlos.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in der Kälte in Kupferoxydauflösungen einen blauen Niederschlag von kohlensaurem Kupferoxyd hervor, der durch's Kochen schwarz und schwer wird.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali giebt in Kupferoxydauflösungen einen hellen, grünlichen Niederschlag, der durch ein Uebermaafs des Fällungsmittels zu einer hellbläulichen Flüssigkeit aufgelöst wird.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt in geringer Menge einen hellgrünlichen Niederschlag von einem basischen Kupferoxydsalze, der durch eine gröfsere Menge des Fällungsmittels aufgelöst wird. Die Flüssigkeit erscheint dann eben so blau wie eine Kupferoxydauflösung, zu welcher man reines Ammoniak gesetzt hat. — Eine Auflösung von reinem Kali bewirkt hierin beim Kochen ebenfalls einen schwarzen, schweren Niederschlag von Kupferoxyd.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in Kupferoxydauflösungen einen grünlichweifsen Niederschlag von phosphorsaurem Kupferoxyd hervor, der durch Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst

wird, in welcher durch Zusatz einer Auflösung von Kali beim Kochen ein schwarzer, schwerer Niederschlag von Kupferoxyd hervorgebracht wird.

Eine Auflösung von Oxalsäure bildet sogleich in einer neutralen Kupferoxydauflösung einen grünlichweifsen Niederschlag von oxalsaurem Kupferoxyd.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür giebt in Kupferoxydauflösungen einen rothbraunen Niederschlag von Kupfereisencyanür, der unauflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt in Kupferoxydauflösungen einen gelbgrünen Niederschlag von Kupfereisencyanid, der unauflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak verursacht in neutralen Kupferoxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkupfer, der dunkelbraun erscheint, wenn die Menge desselben nur geringe ist; in einem Ueberschufs des Fällungsmittels löst er sich nicht auf.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt sowohl in neutralen, als auch in sauren Kupferoxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkupfer, von dem ebenfalls kleine Mengen ganz dunkelbraun erscheinen.

Eine Stange von metallischem Zink schlägt das Kupfer aus seinen Auflösungen als einen schwarzen Ueberzug nieder. — Metallisches Eisen fällt das Kupfer mit der diesem eigenthümlichen Farbe. Selbst eine sehr geringe Spur von Kupfer wird aus seinen Auflösungen durch blankes Eisen gefällt, indem es dieses als ein kupferrother Ueberzug bedeckt.

Die Kupferoxydauflösungen können noch durch folgende Reagentien erkannt werden.

Eine Auflösung von Jodkalium bewirkt in Kupferoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Kupferjodür, dessen Farbe erst richtig erkannt werden kann,

nachdem die durch freies Jod gefärbte Flüssigkeit davon abgegossen ist. Der Niederschlag löst sich im Uebermaafs des Fällungsmittels auf.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali bildet in Kupferoxydauflösungen einen rothbraunen Niederschlag von chromsaurem Kupferoxyd, der durch hinzugefügtes Ammoniak sehr leicht zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit aufgelöst wird. In verdünnter Salpetersäure löst er sich ebenfalls leicht auf.

Die in Wasser auflöslichen Kupferoxydsalze werden durch Glühen beim Zutritt der Luft zersetzt; das schwefelsaure Kupferoxyd bleibt jedoch unzersetzt, wenn die Hitze nicht zu stark ist.

Die Auflösungen der neutralen Kupferoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Kupferoxyds lösen sich in freien Säuren auf. In dieser Auflösung erkennt man selbst die kleinsten Mengen Kupferoxyd, wenn man sie durch Schwefelwasserstoffwasser als Schwefelkupfer fällt, und den Niederschlag durch das Löthrohr prüft. — Die saure Auflösung dieser Verbindungen wird durch ein Uebermaafs von hinzugefügtem Ammoniak blau, wie die Auflösungen anderer Kupferoxydsalze; eine geringere Menge von Ammoniak, soviel als zur Sättigung der Säure nothwendig ist, fällt das unlösliche Kupferoxydsalz aus der Auflösung.

Durch das Löthrohr können die Kupferoxydsalze sehr leicht erkannt werden. In Borax und Phosphorsalz aufgelöst, bilden sie in der äufsern Flamme eine schöne grüne Perle, in der innern Flamme eine schmutzig-braunrothe. Ist die Menge des Kupferoxydsalzes sehr gering, so entsteht die braunrothe Farbe leicht bei einem Zusatz von Zinn. Mit Soda gemengt, und auf Kohle der innern Flamme ausgesetzt, werden sie reducirt; selbst die kleinsten Spuren eines Kupferoxydsalzes entdeckt man auf diese Weise durch die dem Kupfer eigenthümliche Farbe,

nachdem die Kohle abgeschlämmt ist. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 99.)

Die Kupferoxydauflösungen können sehr leicht durch ihr Verhalten gegen Ammoniak, gegen eine Auflösung von Kaliumeisencyanür und gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak erkannt werden. Von Nickelauflösungen unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen eine Auflösung von Kali und gegen Schwefelwasserstoffwasser.

Durch die Gegenwart nicht flüchtiger organischer Substanzen in Auflösungen des Kupferoxyds wird das Verhalten derselben gegen Reagentien sehr verändert. Wenn die Auflösung des Kupferoxyds nur wenig dadurch gefärbt ist, so wird in ihr durch überschüssig hinzugesetztes Kali kein Niederschlag hervorgebracht; die Flüssigkeit erhält aber dadurch eine blaue Farbe, welche der ähnlich ist, die in Kupferoxydauflösungen durch ein Uebermaafs von hinzugesetztem Ammoniak hervorgebracht wird. Dies ist z. B. der Fall, wenn weifser Wein, oder eine Zuckerauflösung, oder eine Auflösung von Weinsteinsäure eine nicht unbeträchtliche Menge von schwefelsaurem Kupferoxyd, von Grünspahn oder von einem andern Kupfersalze enthält. Je mehr Kupferoxyd die Auflösung enthält, desto blauer ist dann die Farbe derselben. Wird eine solche blaue alkalische Kupferauflösung gekocht, so wird in den meisten Fällen das Kupferoxyd reducirt, und es entsteht dann ein Niederschlag von gelbbraunem Kupferoxydulhydrat, dessen Farbe indessen oft rothbraun ist. Manchmal wird dadurch das Kupfer fast gänzlich als Oxydul gefällt. Dies ist z. B. der Fall, wenn weifser Wein, der durch ein Kupfersalz verfälscht ist, auf diese Weise behandelt wird; oft bleibt indessen die Flüssigkeit nach dem Kochen blau, und es ist dann nur ein Theil des Kupfers als Kupferoxydul gefällt, wie z. B. bei Zuckerauflösungen, welche Kupferoxyd enthalten; und bisweilen wird

durch's Kochen die blaue Flüssigkeit gar nicht verändert, wie z. B. bei Kupferoxydauflösungen, welche Weinsteinsäure enthalten.

Wenn in diesen Flüssigkeiten nur Spuren von Kupferoxyd aufgelöst sind, so kann die Gegenwart desselben durch eine Auflösung von Kali nicht gefunden werden, da dann keine blaue Färbung durch dasselbe hervorgebracht wird, und auch beim Kochen kein Niederschlag von Kupferoxydul entsteht. Auch wenn die kupferhaltige Flüssigkeit durch die organischen Substanzen sehr dunkel gefärbt ist, kann durch eine Auflösung von Kali in derselben keine blaue Farbe hervorgebracht werden; dies ist der Fall bei rothem Weine, der viel Kupferoxyd enthält. Es entsteht dann eine schmutzig-grüne, undurchsichtige Auflösung, und ein Niederschlag von gleicher Farbe; durch's Kochen aber wird rothbraunes Kupferoxydul gefällt.

Setzt man Ammoniak zu einer Kupferoxydauflösung, welche nicht flüchtige organische Substanzen enthält, so mufs die Menge des Kupferoxyds in derselben ziemlich beträchtlich, und die Farbe derselben nicht dunkel sein, wenn dadurch eine blaue Färbung entstehen soll. Enthält z. B. weifser Wein ziemlich viel Kupferoxyd aufgelöst, so wird dieser durch überschüssig hinzugesetztes Ammoniak schmutzig-grün oder braun gefärbt, und nur wenn eine sehr grofse Menge Kupferoxyd in demselben aufgelöst ist, entsteht dadurch eine blaue Flüssigkeit. Wenn die Auflösung des Kupferoxyds durch organische Substanzen dunkel gefärbt ist, so kann in derselben, wenn sie auch ziemlich grofse Mengen von Kupferoxyd enthält, durch ein Uebermaafs von Ammoniak keine blaue Farbe hervorgebracht werden. Rother Wein, welcher Kupferoxyd enthält, wird durch Ammoniak nur schmutzigbraun gefärbt; eine Veränderung, welche der ähnlich ist, welche rother Wein, der frei von Kupferoxyd ist, durch Ammoniak erleidet.

Eins der untrüglichsten Reagentien zur schnellen Entdeckung des Kupferoxyds in solchen Flüssigkeiten, welche viele nicht flüchtige organische Substanzen enthalten, ist die Auflösung des Kaliumeisencyanürs. Selbst wenn die kleinsten Spuren von Kupferoxyd und sehr beträchtliche Mengen organischer Substanzen in der Auflösung zugegen sind, so entsteht in derselben durch dies Reagens derselbe charakteristische rothbraune Niederschlag wie in reinen Kupferoxydauflösungen. Es ist hierbei aber nothwendig, dafs die Flüssigkeit entweder neutral, oder etwas sauer, aber nicht alkalisch ist. Man kann auf diese Weise kleine Spuren von Kupferoxyd im weifsen Weine, in Zuckerauflösungen und andern Auflösungen organischer Substanzen finden; indessen doch nur in solchen Auflösungen, die nicht dunkel gefärbt sind. In dunkel gefärbten Flüssigkeiten, z. B. im rothen Wein, kann man höchstens nur bedeutende Mengen von Kupferoxyd durch Kaliumeisencyanür entdecken.

Am sichersten findet man die kleinsten Spuren von Kupferoxyd in Auflösungen dadurch, dafs man es durch blankes Eisen, z. B. durch eine Messerklinge, als metallisches Kupfer fällt. Auch wenn die Flüssigkeiten organische Substanzen jeglicher Art enthalten, und ganz dunkel gefärbt, oder vollkommen undurchsichtig sind, so zeigt sich die geringste Menge Kupferoxyd durch einen kupferrothen Ueberzug auf dem Eisen. Es ist hierbei nur nöthig, dafs die Flüssigkeit nicht alkalisch, sondern etwas, aber nicht zu stark, sauer sei. Wenn die Flüssigkeit nur sehr kleine Mengen Kupferoxyd enthält, so zeigt sich der Ueberzug von metallischem Kupfer auf dem Eisen erst nach mehreren Stunden. Dieses Mittel ist zur Entdeckung kleiner Mengen von Kupferoxyd noch empfindlicher als Schwefelwasserstoffgas. Denn in Auflösungen, die nur sehr kleine Mengen von Kupferoxyd und dabei viel organische Substanzen enthalten, giebt zwar Schwefelwasserstoffwasser, oder in alkalischen Flüssigkeiten Schwe-

felwasserstoff-Ammoniak die Gegenwart des Kupferoxyds durch eine braune, nicht schwarze, Färbung zu erkennen; um aber von der Gegenwart des Kupferoxyds sich vollständig zu überzeugen, mufs man das gefällte Schwefelkupfer filtriren, und es durch das Löthrohr auf Kupfer untersuchen. Kleine Mengen von Schwefelkupfer lassen sich aber durch Filtriren schwer oder gar nicht abscheiden, da sie in solchen Flüssigkeiten, die viele organische Substanzen aufgelöst enthalten, sehr lange suspendirt bleiben. Aufserdem werden höchst unbedeutende Spuren von aufgelöstem Kupfer durch Schwefelwasserstoffwasser oft gar nicht mehr deutlich angezeigt, wenn sie noch durch blankes Eisen gefällt werden. Ist übrigens eine Flüssigkeit sehr dunkel gefärbt, so kann man Schwefelwasserstoffwasser zur Entdeckung von aufgelöstem Kupferoxyd gar nicht anwenden.

Wenn breiartige oder feste organische Substanzen mit kleinen Mengen von Kupferoxyd gemengt sind, so digerirt man sie gewöhnlich mit Salpetersäure, oder in manchen Fällen auch mit verdünnter Schwefelsäure, und untersucht dann die filtrirte Flüssigkeit auf Kupferoxyd. Höchst geringe Spuren von Kupferoxyd kann man aber, wenn sie mit sehr vielen organischen Substanzen gemengt sind, auf diese Weise nicht entdecken. Es ist dann am besten, die Substanz mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali zu mengen, das Gemenge in einem hessischen Tiegel zu glühen, und die geglühte Masse zu zerreiben; es wird dann die Kohle durch Wasser abgeschlämmt, und die Spuren des reducirten Kupfers bleiben im Mörser zurück. Auf diese Weise kann man Kupfer in Speisen finden, die in kupfernen Gefäfsen gekocht worden sind, und im Brodte, wenn dasselbe mit sehr kleinen Mengen von schwefelsaurem Kupferoxyd verfälscht worden ist.

Das Verfahren und die Vorsichtsmaafsregeln, die man nach Jacquemyns (Poggendorff's Annalen der Phy-

sik und Chemie, Bd. XVIII. S. 75.) dabei zu nehmen hat, um mit Sicherheit jede Spur von Kupfer hierbei zu finden, sind folgende: Die Substanz wird mit so vielem Wasser angerührt, dafs man einen weichen Teig erhält, zu welchem man das Doppelte des Gewichts von gepulvertem krystallisirten kohlensauren Natron mengt. Das Gemenge bringt man in einen hessischen Tiegel, erhitzt diesen, nachdem man ihn bedeckt hat, nach und nach, und setzt ihn eine Viertelstunde der Rothglühhitze aus. Nach dem Erkalten pulvert man die verkohlte Masse in einem Achatmörser. Hierbei nimmt man erst einen Theil der Masse, befeuchtet sie mit Wasser, zerreibt sie sehr fein, bringt mehr Wasser in den Mörser, rührt das Ganze mit der Pistille mäfsig um, und gieſst das Flüssige mit Vorsicht ab. Man pulvert dann die übrige Masse und wiederholt das Abschlämmen der Kohle so lange, bis diese abgeschieden ist, worauf auf dem Boden des Mörsers kleine metallisch-glänzende Schuppen zurückbleiben, welche die Farbe des Kupfers haben. — Nimmt man hierbei weniger kohlensaures Natron, so wird zwar das Kupferoxyd reducirt, bleibt dann aber so fein zertheilt, dafs es mit der Kohle weggeschlämmt werden kann. Auch ist es nöthig, den Tiegel gut roth glühen zu lassen, weil auch dadurch die Theilchen des reducirten Kupfers sich besser vereinigen können. Um zu verhindern, dafs in der Hitze nicht ein Theil des kohlensauren Alkali's in den Boden des Tiegels dringt und die Masse desselben angreift, legt man auf den Boden ein Stück der auf Kupfer zu untersuchenden Substanz, welche nicht mit kohlensaurem Alkali gemengt ist. Statt des Achatmörsers darf man keinen Mörser von Porcellan oder von Steingut anwenden.

Nach Kuhlmann (Poggendorff's Annalen, Bd. XXI. S. 447.) bestimmt man kleine Mengen von Kupferoxyd in einem mit einem Kupferoxydsalze vergifteten Brodte am besten auf die Weise, dafs man eine Menge von ungefähr 200 Grammen desselben in einer

Platinschale zu Asche verbrennt. Man übergiefst dieselbe in einer Porcellanschale mit so viel Salpetersäure, dafs dieselbe mit der Asche einen dünnen Brei bildet, und erhitzt das Gemenge so lange, bis der gröfste Theil der freien Säure verdunstet ist. Die Masse wird in Wasser aufgelöst und filtrirt. In der vom Ungelösten abfiltrirten Flüssigkeit findet man leicht das durch die Salpetersäure aufgelöste Kupferoxyd. Kuhlmann schlägt dazu eine Auflösung von Kaliumeisencyanür und Schwefelwasserstoff-Ammoniak vor, nachdem im letzteren Falle die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt und filtrirt worden ist. Besser ist es aber, das in der salpetersauren Flüssigkeit aufgelöste Kupferoxyd nach gehöriger Verdünnung mit Wasser vermittelst Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer zu fällen, und dasselbe vor dem Löthrohr näher zu untersuchen.

Bei dieser Methode ist das Verbrennen des Brodtes zu Asche eine sehr langwierige Arbeit. Man erleichtert dieselbe, wenn man sich flacher Platinschalen bedient, die einen leichten Zutritt der Luft beim Verbrennen ungehindert gestatten.

Bei Untersuchungen von Weifsbrodt, das man durch ein Kupferoxydsalz vergiftet glaubt, dient als ein gutes vorläufiges Prüfungsmittel eine Auflösung von Kaliumeisencyanür. Befeuchtet man mit derselben ein solches Brodt, so zeigt sich die Gegenwart des Kupferoxyds durch eine rosenrothe Färbung. Bei Schwarzbrodt hingegen würde eine schwache Farbenveränderung nur schwer zu entdecken sein.

25. Silberoxyd.

Im reinen Zustande bildet das Silberoxyd ein graubraunes Pulver, welches im Sonnenlicht sich schwarz färbt, und durch Glühen zu Silber reducirt wird. Das Oxyd löst sich leicht in Salpetersäure und einigen andern Säuren auf.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen der Silberoxydsalze einen hellbraunen Niederschlag von Silberoxyd hervor, der im Ueberschufs des Fällungsmittels nicht auflöslich ist, aber durch hinzugefügtes Ammoniak aufgelöst wird.

Ammoniak bewirkt, in sehr kleiner Menge zu Auflösungen von neutralen Silberoxydsalzen gesetzt, einen braunen Niederschlag von Silberoxyd, der mit grofser Leichtigkeit durch mehr Ammoniak aufgelöst wird. Enthält die Silberoxydauflösung freie Säure, so entsteht bei der Sättigung mit Ammoniak kein Niederschlag. — In einer Silberoxydauflösung, zu der Ammoniak im Ueberschufs gesetzt worden ist, bewirkt eine Auflösung von reinem Kali einen weifsen Niederschlag, wenn Ammoniak nur in einem sehr geringen Ueberschufs vorhanden war.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali giebt in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Silberoxyd, der in Ammoniak auflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bildet in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Silberoxyd, der sich in Ammoniak auflöst.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Silberoxyd, der auflöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron verursacht in neutralen Silberoxydauflösungen einen gelben Niederschlag von basisch phosphorsaurem Silberoxyd, der in Ammoniak auflöslich ist. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit röthet das Lackmuspapier. — War das phosphorsaure Natron vor dem Versuche stark geglüht, und dann in Wasser aufgelöst worden, so bewirkt diese Auflösung in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von neutralem phosphorsauren Silber-

oxyd, welcher ebenfalls in Ammoniak auflöslich ist. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist dann neutral.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in neutralen Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Silberoxyd hervor, der in Ammoniak auflöslich ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür giebt in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Silbereisencyanür.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt in Silberoxydauflösungen einen rothbraunen Niederschlag von Silbereisencyanid, der sehr viele Aehnlichkeit mit dem Niederschlage hat, der durch Ammoniak in Eisenoxydauflösungen hervorgebracht wird.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak giebt in Silberoxydsalzauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber, der unauflöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels und im Ammoniak ist.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, giebt in neutralen und sauren Silberoxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber.

Eine Stange metallischen Zinks schlägt das Silber aus seinen Auflösungen metallisch nieder. Zunächst dem Zink ist das reducirte Silber schwarz, entfernt davon weifs.

Die Silberoxydauflösungen können noch durch folgende Reagentien erkannt werden.

Chlorwasserstoffsäure, und Auflösungen von Chlormetallen bringen selbst in sehr verdünnten Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Chlorsilber hervor. Wenn die Auflösung nur höchst wenig Silberoxyd enthält, so setzt sich der Niederschlag langsam ab, und ertheilt dann der Flüssigkeit eine weifse opalisirende Färbung; in gröfseren Mengen ist er käseartig

flockig. Durch Ammoniak wird dieser Niederschlag leicht aufgelöst; in verdünnten Säuren ist er aber unlöslich. Dem Sonnenlichte ausgesetzt, verliert er sehr bald die weifse Farbe, und wird auf der Oberfläche grau oder vielmehr violett.

Eine Auflösung von Jodkalium bildet in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Jodsilber, der einen Stich in's Gelbe hat. In Ammoniak löst sich dieser nur sehr unbedeutend auf, in einem Ueberschufs einer Auflösung von Jodkalium ist er hingegen löslicher. In verdünnter Salpetersäure ist der Niederschlag des Jodsilbers unlöslich.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali bewirkt in nicht zu verdünnten Silberoxydauflösungen einen dunkelrothbraunen Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd, der in verdünnter Salpetersäure, in Ammoniak und in vielem Wasser auflöslich ist.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul verursacht in neutralen Silberoxydauflösungen eine weifse Fällung von metallischem Silber.

Eine Auflösung von Zinnchlorür, zu welcher so viel Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden ist, dafs sie eine klare Flüssigkeit bildet, bewirkt einen weifsen Niederschlag von Chlorsilber, wenn sie in geringer Menge zu einer Silberoxydauflösung gesetzt wird. Wenn man indessen eine gröfsere Menge von Zinnchlorür hinzufügt, so wird die Auflösung, besonders beim Erhitzen, durch reducirtes Silber braun gefärbt.

Die weifsen oder wenig gefärbten Niederschläge des Silbers zeichnen sich dadurch noch besonders aus, dafs sie sich sehr bald auf der Oberfläche schwärzen, wenn sie im feuchten Zustande dem Licht ausgesetzt werden. Am leichtesten geschieht dies bei dem Niederschlage, der in Silberoxydauflösungen durch Chlorwasserstoffsäure und Chlormetallauflösungen entsteht; wenig oder fast gar nicht geschieht es bei den Niederschlägen, die durch Auflösungen

gen von Jodkalium und phosphorsaurem Natron in Silberoxydauflösungen bewirkt werden.

Die in Wasser auflöslichen Silberoxydsalze werden durch's Glühen zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Silberoxydsalze lassen das Lackmuspapier unverändert.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Silberoxyds werden fast alle von Salpetersäure aufgelöst. In dieser sauren Auflösung erkennt man die Gegenwart des Silberoxyds durch Chlorwasserstoffsäure, da hierdurch der in Säuren unlösliche Niederschlag von Chlorsilber gefällt wird.

Vor dem Löthrohr lassen sich die Silberoxydsalze sehr bald zu metallischem Silber reduciren, wenn sie vorher mit Soda gemengt sind; hierdurch können sie leicht erkannt werden. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 101.)

Die Silberoxydauflösungen können sehr leicht an dem Niederschlage erkannt werden, der in ihnen durch Chlorwasserstoffsäure bewirkt wird, da dieser sich vor allen andern dadurch unterscheidet, dafs er in Ammoniak auflöslich, und in verdünnten Säuren unlöslich ist.

Bei Gegenwart nicht flüchtiger organischer Substanzen geschieht die Fällung der Silberoxydauflösungen durch Chlorwasserstoffsäure ungehindert.

26. Quecksilberoxyde.

a. Quecksilberoxydul.

Das Oxydul des Quecksilbers ist im reinen Zustande schwarz. Durch sehr gelindes Erhitzen wird es in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd verwandelt; durch stärkere Hitze wird auch letzteres in Sauerstoffgas und in metallisches Quecksilber zersetzt. Bei Behandlung mit mehreren Säuren, und besonders bei Ge-

genwart von freiem Alkali, zerfällt das Oxydul ebenfalls sehr oft in metallisches Quecksilber und in Oxyd. Die Auflösung des Oxyduls erhält man am besten, wenn man einen Ueberschufs des Metalls mit Salpetersäure behandelt. — Einige neutrale Salze des Quecksilberoxyduls lösen sich nur theilweise in Wasser auf, indem ein saures Salz aufgelöst wird, und ein basisches ungelöst zurückbleibt. Von dieser Art ist das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul.

Die Quecksilberoxydulauflösungen verhalten sich gegen die Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von Kali bringt in denselben einen schwarzen Niederschlag von Quecksilberoxydul hervor, der unlöslich in einem Uebermaafse des angewandten Fällungsmittels ist.

Ammoniak bewirkt in Quecksilberoxydulauflösungen ebenfalls einen schwarzen Niederschlag, der unlöslich in einem Uebermaafse von Ammoniak ist. Er besteht aus einer Verbindung von Quecksilberoxydul mit dem Ammoniaksalze der Säure, in welcher das Quecksilberoxydul aufgelöst war.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali giebt in Quecksilberoxydulauflösungen einen schmutziggelben Niederschlag von kohlensaurem Quecksilberoxydul, der durch Kochen schwarz wird.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali verursacht einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Quecksilberoxydul, der durch Kochen unter Entweichung von Kohlensäuregas schwarz gefärbt wird.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bringt in geringer Menge einen grauen, in gröfserer Menge einen schwarzen Niederschlag in Quecksilberoxydulauflösungen hervor.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt in Quecksilberoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxydul.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in ihnen ebenfalls einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Quecksilberoxydul.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bildet in Quecksilberoxydulauflösungen einen weifsen gelatinösen Niederschlag von Quecksilbereisencyanür.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in Quecksilberoxydulauflösungen einen rothbraunen Niederschlag von Quecksilbereisencyanid hervor, der aber nach längerer Zeit weifs wird.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak verursacht in Quecksilberoxydulauflösungen sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber im Minimum von Schwefel, der unauflöslich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels und im Ammoniak ist. In einer Auflösung von reinem Kali löst er sich mit Zurücklassung von einem schwarzen Pulver auf, das metallisches Quecksilber ist, und als solches durch die Lupe erkannt werden kann, wenn es auf ein Filtrum von Löschpapier gebracht und mit einem Glasstab gerieben wird. In der abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Uebersättigung vermittelst einer Säure schwarzes Schwefelquecksilber gefällt.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in neutralen oder sauren Quecksilberoxydulauflösungen sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber im Minimum von Schwefel hervor, auch wenn weit weniger Schwefelwasserstoffgas angewandt wird, als zur völligen Zersetzung der Quecksilberoxydulauflösung nothwendig ist.

Eine Stange metallischen Zinks fällt das Quecksilber metallisch als einen grauen Ueberzug, welcher ein Amalgam von Zink und Quecksilber ist.

Die Quecksilberoxydulauflösungen können noch durch folgende Reagentien erkannt werden:

Chlorwasserstoffsäure und Auflösungen von Chlormetallen bringen, selbst in den kleinsten Men-

gen zu Quecksilberoxydulauflösungen hinzugefügt, einen weifsen Niederschlag von Quecksilberchlorür hervor, der in einfachen Säuren unlöslich ist, und durch Ammoniak in einen schwarzen Niederschlag verwandelt wird.

Eine Auflösung von Jodkalium bewirkt in Quecksilberoxydulauflösungen einen grünlichgelben Niederschlag von Quecksilberjodür, der durch einen gröfseren Zusatz des Fällungsmittels schwärzlich gefärbt wird, und in einem Ueberschufs desselben sich auflöst.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali giebt in Quecksilberoxydulauflösungen einen rothen Niederschlag von chromsaurem Quecksilberoxydul.

Ein Tropfen einer Quecksilberoxydulauflösung auf blankes Kupfer getröpfelt, und nach einiger Zeit mit Papier auf demselben gerieben, hinterläfst eine scheinbare Versilberung auf dem Kupfer, die durch Glühen verschwindet.

Die Quecksilberoxydulsalze, die in Wasser auflöslich sind, werden durch's Glühen verflüchtigt, und erleiden dabei eine Zersetzung.

Die Auflösungen der Quecksilberoxydulsalze röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Quecksilberoxyduls werden gröfstentheils von verdünnter Salpetersäure aufgelöst. In dieser sauren Auflösung entsteht durch Chlorwasserstoffsäure ebenfalls der weifse Niederschlag von Quecksilberchlorür, der sich in Ammoniak nicht auflöst, sondern dadurch schwarz wird.

Werden Quecksilberoxydulsalze in einer Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, mit trockner Soda gemengt und durch die Flamme des Löthrohrs geglüht, so sublimirt Quecksilber als ein grauer Anflug, in welchem sehr leicht bei Berührung mit einem Glasstäbchen sichtbare Quecksilberkügelchen entstehen. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 101.)

Die Quecksilberoxydulsalze können in ihren Auflösungen durch das Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure sehr leicht erkannt werden, da der hierdurch entstehende Niederschlag in verdünnten Säuren unlöslich ist, und durch Ammoniak in einen schwarzen verwandelt wird, wodurch er sich von dem durch Chlorwasserstoffsäure in Silberoxydauflösungen hervorgebrachten unterscheidet. Auf trocknem Wege kann man sich sehr leicht durch die Darstellung von Quecksilberkugeln von der Gegenwart des Quecksilbers überzeugen.

---

b. Quecksilberoxyd.

Das Oxyd des Quecksilbers ist im reinen Zustande gewöhnlich krystallinisch und hat dann eine ziegelrothe Farbe; durch sehr feines Pulvern wird es gelblich. Bei schwacher Hitze färbt es sich schwarz, und nimmt beim Erkalten die ziegelrothe Farbe wieder an. Durch stärkere Hitze wird es in Sauerstoffgas und in metallisches Quecksilber zersetzt. — Ist das Quecksilberoxyd mit Mennige verunreinigt, so bleibt, wenn es in einer kleinen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre so lange erhitzt wird, bis die Zersetzung des Quecksilberoxyds vollständig geschehen ist, geschmolzenes Bleioxyd zurück; — ist das Quecksilberoxyd hingegen mit Ziegelmehl verfälscht, so bleibt dieses beim Erhitzen des Oxyds unverändert zurück. Das Quecksilberoxyd löst sich in Säuren leicht auf.

Eine Auflösung von Kali, in einem Ueberschufs zu Auflösungen der Quecksilberoxydsalze gesetzt, bewirkt in ihnen einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxydhydrat, der unlöslich in dem Fällungsmittel ist, wenn dasselbe in noch gröfserer Menge hinzugefügt wird. Wird eine zu geringe Menge Kali zur Quecksilberoxydauflösung gesetzt, so ist der Niederschlag mehr rothbraun, und besteht aus einem basischen Salze. — Enthält die Quecksilberoxydauflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak, so ent-

steht durch Kali ein weifser Niederschlag, welcher dieselbe Zusammensetzung hat, wie der, welcher in Quecksilberoxyd- oder Quecksilberchloridauflösungen durch Ammoniak hervorgebracht wird. Auch wenn die Quecksilberoxydauflösung sehr viel freie Säure enthält, so wird dadurch ein weifslicher Niederschlag hervorgebracht.

Ammoniak giebt in Quecksilberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der unlöslich in einem Uebermaafse von Ammoniak ist. Er besteht aus einer Verbindung von Quecksilberoxyd mit einem Ammoniaksalze der Säure, in welcher das Quecksilberoxyd aufgelöst war. Der Niederschlag, der in Quecksilberchloridauflösungen durch Ammoniak hervorgebracht wird, besteht aus einer Verbindung von Quecksilberoxyd und Chlorwasserstoff-Ammoniak.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in Quecksilberoxydauflösungen einen rothbraunen Niederschlag, der unlöslich im überschüssig zugesetzten einfach kohlensauren Kali ist, und durch dieses Uebermaafs des Fällungsmittels seine Farbe nicht verändert. Er besteht aus einem basischen Quecksilberoxydsalze. Ist eine Auflösung von Quecksilberchlorid durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali gefällt worden, so besteht der Niederschlag aus einer Verbindung von Quecksilberoxyd mit Quecksilberchlorid. Enthält die Quecksilberoxydauflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak, so entsteht in derselben durch kohlensaures Kali ein weifser Niederschlag, welcher dieselbe Zusammensetzung hat, wie der Niederschlag, der in Quecksilberoxydauflösungen durch Ammoniak hervorgebracht wird.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bildet, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, einen braunrothen Niederschlag in salpetersauren und schwefelsauren Quecksilberoxydauflösungen. Er besteht aus einem basischen Salze. Eine Auflösung von Quecksilberchlorid wird im Anfange durch eine Auflösung von

zweifach kohlensaurem Kali nicht getrübt; nach einiger Zeit setzt sich indessen ein dunkelrothbrauner Niederschlag ab.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verursacht in Quecksilberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von ähnlicher Zusammensetzung, wie der, welcher in Quecksilberoxydauflösungen durch Ammoniak hervorgebracht wird.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bildet in salpetersauren und in schwefelsauren Quecksilberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd; in einer Quecksilberchloridauflösung hingegen entsteht dadurch nur eine sehr geringe Trübung.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in salpetersauren und schwefelsauren Quecksilberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Quecksilberoxyd hervor; in einer Quecksilberchloridauflösung aber keinen.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Quecksilberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der durch längeres Stehen blau wird, indem sich Berlinerblau bildet und in der Flüssigkeit Quecksilbercyanid aufgelöst bleibt.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in salpetersauren und schwefelsauren Quecksilberoxydauflösungen einen gelben, in einer Quecksilberchloridauflösung aber keinen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bildet in Quecksilberoxydauflösungen, wenn es in geringer Menge zu denselben gesetzt wird, einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber, der aber durch Schütteln mit dem noch aufgelösten unzersetzten Quecksilberoxydsalze vollständig weifs wird und sehr lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Dieser weifse Niederschlag ist eine Verbindung von Schwefelquecksilber mit dem in der Auf-

lösung enthaltenen Quecksilberoxydsalze. Setzt man nach und nach mehr Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, so wird die Farbe des Niederschlages eine Mengung von Weifs und Schwarz. Durch die verschiedenen Mengungen der genannten Verbindung mit Schwefelquecksilber entstehen Niederschläge, welche im Anfange selbst rothbraun erscheinen können. Bei einem Ueberschusse des Fällungsmittels ist der Niederschlag vollständig schwarz, und besteht dann, nachdem die genannte Verbindung vollständig durch das Schwefelwasserstoff-Ammoniak zersetzt worden ist, nur aus Schwefelquecksilber, welches in der Kälte ganz unauflöslich im Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak ist. Eben so ist er unlöslich in Ammoniak; aber von einer Auflösung von Kali wird er vollständig aufgelöst. Aus dieser Auflösung wird er durch Uebersättigung vermittelst einer Säure gefällt.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, verhält sich gegen saure und neutrale Quecksilberoxydauflösungen eben so; doch sind die Erscheinungen damit besser zu beobachten, als mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

Metallisches Zink verhält sich gegen Quecksilberoxydauflösungen wie gegen Quecksilberoxydulauflösungen.

Die Quecksilberoxydauflösungen können noch durch folgende Reagentien erkannt werden:

Eine Auflösung von Jodkalium bringt in ihnen einen zinnoberrothen Niederschlag von Quecksilberjodid hervor, der aber im überschüssig zugesetzten Jodkalium, so wie in überschüssig vorhandener Quecksilberoxydauflösung und in Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali bewirkt in nicht sehr verdünnten Quecksilberoxydauflösungen einen gelbrothen Niederschlag von chromsaurem Quecksilberoxyd.

Gegen metallisches Kupfer verhalten sich die Auf-

lösungen des Quecksilberoxyds, wie die des Quecksilberoxyduls.

Beim Glühen verflüchtigen sich die im Wasser auflöslichen Quecksilberoxydsalze, wie die Quecksilberoxydulsalze.

Die Auflösungen der neutralen Quecksilberoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Quecksilberoxyds sind fast alle in Säuren auflöslich. In dieser sauren Auflösung kann man die Gegenwart des Quecksilberoxyds am besten durch sehr allmähliges Zusetzen von Schwefelwasserstoffwasser erkennen, wodurch beim Umschütteln, wenn ein Uebermaafs von unzersetztem Quecksilberoxyde in der Auflösung noch vorhanden ist, ein weifser Niederschlag entsteht, der lange suspendirt bleibt, und durch ein Uebermaafs von Schwefelwasserstoffwasser sich in einen schwarzen schweren Niederschlag verwandelt.

Vor dem Löthrohre lassen sich die Quecksilberoxydsalze, wenn sie mit Soda gemengt sind, wie die Quecksilberoxydulsalze leicht reduciren.

Die Quecksilberoxydsalze können durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder, da dieses zu concentrirt ist, besser durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser erkannt werden. Auf trocknem Wege kann man sich leicht durch die Bildung der Quecksilberkugeln von der Gegenwart dieses Metalls überzeugen.

Durch die Gegenwart solcher organischer Substanzen, die sich nicht unzersetzt verflüchtigen lassen, kann das Verhalten der Auflösungen des Quecksilberoxyds oder Quecksilberchlorids gegen die angeführten Reagentien sehr verändert werden, selbst wenn auch die Flüssigkeit dadurch gar nicht gefärbt ist. Setzt man z. B.

Zucker oder organische, nicht flüchtige Säuren zu einer Quecksilberoxydauflösung, so wird in derselben durch überschüssig hinzugethanes Kali sogleich keine Fällung bewirkt, wenn die Auflösung nur wenig Quecksilberoxyd enthält; in einer concentrirten Auflösung desselben entsteht dann ein schmutzig-gelber Niederschlag. In beiden Fällen setzt sich jedoch nach längerer Zeit ein schwerer schwarzer Niederschlag ab, der sehr viel metallisches Quecksilber enthält. Durch Kochen wird dieser schwarze Niederschlag gleich hervorgebracht. Dieselben Erscheinungen sieht man, wenn statt des Kali's eine Auflösung von kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali angewandt wird. Ohne Zusatz von Alkali würde die Reduction zu metallischem Quecksilber nicht statt gefunden haben. Durch Ammoniak entsteht in solchen Quecksilberoxydauflösungen nur ein weifser Niederschlag, der auch nach längerer Zeit weifs bleibt, und durch's Kochen nur zum Theil eine schwarze Farbe erhält.

Wenn die Quecksilberoxydauflösungen durch die organischen Substanzen dunkel gefärbt sind, z. B. wenn sie rothen Wein enthalten, so entstehen in denselben durch Auflösungen von Kali sogleich dunkel gefärbte Niederschläge von verschiedenen Farben, die durch's Stehen, oder schneller noch durch Kochen, schwarz werden und metallisches Quecksilber enthalten. Weifser Wein, der viel Quecksilberchlorid aufgelöst enthält, wird durch Kaliauflösung braunroth gefärbt, ohne dafs sich sogleich ein Niederschlag zeigt; erst nach längerer Zeit, oder schneller noch durch Kochen, entsteht dann eine schmutzigbraunrothe, und endlich eine graue Fällung.

Wenn Schwefelwasserstoff-Ammoniak oder Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschufs zu Quecksilberoxydauflösungen, die viele organische Substanzen aufgelöst enthalten, gesetzt wird, so entsteht zwar eine Fällung von schwarzem Schwefelquecksilber, doch ist diese in den dunkelgefärbten Flüssigkeiten gewöhnlich schwer zu be-

merken. Um sich von der Gegenwart des Quecksilbers bestimmt zu überzeugen, mufs der Niederschlag des Schwefelquecksilbers filtrirt, getrocknet, und durch's Löthrohr in einer kleinen, an einem Ende zugeschmolzenen, Glasröhre mit Soda gemengt zu metallischem Quecksilber reducirt werden.

Da aber bei Gegenwart gewisser organischer Substanzen das Schwefelquecksilber lange suspendirt in der Flüssigkeit bleiben kann, und sich dann nur schwer oder oft auch gar nicht filtriren läfst, so mufs man sich des Schwefelwasserstoffgases nur dann zur Fällung bedienen, wenn die Menge das aufgelösten Quecksilbers sehr bedeutend ist. Um eine geringe Menge Quecksilber in solchen Flüssigkeiten zu entdecken, bedient man sich eines blanken Kupferblechs, welches man in die Auflösung stellt. Die Flüssigkeit mufs neutral oder nicht zu stark sauer sein; aber auch aus einer alkalischen Flüssigkeit kann durch Kupfer das Quecksilber gefällt werden; übrigens kann die Auflösung ganz dunkel gefärbt sein und organische Substanzen jeglicher Art aufgelöst enthalten. Das Kupfer überzieht sich nach einiger Zeit, wenn auch nur die kleinsten Spuren von Quecksilber in der Auflösung enthalten sind, mit einem grauen Ueberzug, der, mit Papier gerieben, eine scheinbare Versilberung auf dem Kupfer hervorbringt, die durch geringes Erhitzen wieder verschwindet. Wenn die Menge des aufgelösten Quecksilbers ganz aufserordentlich gering gewesen war, so ist die scheinbare Versilberung auf dem Kupfer weniger deutlich, da dann die eigenthümliche Farbe des Kupfers durchschimmert; in diesem Fall mufs man an einigen Stellen durch Erhitzen die Farbe des Kupfers wieder hervorbringen, wodurch dann die geringe Versilberung an den nicht erhitzten Stellen des Kupfers auffallender wird.

Um in einer Flüssigkeit die kleinsten Spuren von einem aufgelösten Quecksilbersalze zu entdecken, bedient man sich, nach James Smithson (*Annales de Chimie*

et de Physique, T. XLI. pag. 92.), folgender Methode: Man umwickelt einen Streifen von reinem Goldblech, oder einen dickeren Golddraht spiralförmig mit einem dünnen Streifen von Stanniol, und taucht dies in die zu prüfende Flüssigkeit, nachdem man dieselbe durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht hat. Nach einiger Zeit, bei sehr kleinen Mengen von aufgelöstem Quecksilber nach mehreren Stunden, hat sich dasselbe auf das Gold gefällt und dasselbe gebleicht, wodurch sich seine Gegenwart zu erkennen giebt. Man braucht darauf nur das Gold zu erhitzen, um sich durch die Verflüchtigung des Quecksilbers sicher von der Anwesenheit des Quecksilbers zu überzeugen; das Gold erhält dadurch seine ursprüngliche gelbe Farbe wieder.

Obgleich durch diese Methode sich ganz aufserordentlich geringe Mengen von Quecksilber entdecken lassen, so kann sie, nach Orfila, dennoch manchmal irre leiten. Mit der Zeit löst sich etwas vom Zinne auf, das sich wiederum reducirt, und das Gold, auch bei Abwesenheit von Quecksilber, weifs färbt. Wird dasselbe erhitzt, so kann es selbst in diesem Falle manchmal seine gelbe Farbe wieder erhalten. Es ist daher nöthig, das Gold nicht zu erhitzen, sondern es mit etwas concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu digeriren. Rührte die weifse Farbe des Goldes vom reducirten Zinne her, so wird dasselbe von der Säure aufgelöst, und es erhält seine gelbe Farbe wieder; war indessen Quecksilber die Ursach der weifsen Farbe des Goldes, so verschwindet dieselbe durch die Säure nicht. Man nimmt dann das Gold aus der Säure, legt es in eine schmale Glasröhre, welche an einem Ende zugeschmolzen ist, und erhitzt es, wobei sich deutlich ein wenig Quecksilber sublimirt und das Gold wiederum gelb wird.

Diese Reduction des Quecksilbers aus Flüssigkeiten kann mit Vortheil angewandt werden, wenn dieselben

viele organische Substanzen aufgelöst enthalten und ganz dunkel gefärbt sind.

Wenn Quecksilberoxyd in breiartigen oder festen organischen Substanzen enthalten ist, die in Wasser unlöslich sind, so mufs man in manchen Fällen versuchen, ob sie vielleicht durch Ammoniak gelöst werden. So geben z. B. Auflösungen von Quecksilberchlorid mit Auflösungen von Eiweifs einen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist, aber durch Ammoniak, so wie auch durch eine Auflösung von Kali, sehr leicht aufgelöst wird. Aus der ammoniakalischen Auflösung läfst sich zwar das aufgelöste Quecksilber durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelquecksilber fällen, doch bleibt dies sehr lange in der Flüssigkeit suspendirt, und kann fast gar nicht daraus abgesondert werden, um nach dem Trocknen durch's Löthrohr auf einen Quecksilbergehalt untersucht zu werden. Es ist daher besser, in die ammoniakalische Auflösung ein blankes Kupferblech zu stellen, welches das Quecksilber eben so wie aus einer neutralen oder wenig sauren Auflösung metallisch ausscheidet, und von demselben überzogen wird, so dafs es eine graue Oberfläche erhält, die durch Reiben mit Papier silberglänzend wird. Selbst kleine Spuren von Quecksilber können hierdurch in der ammoniakalischen Auflösung entdeckt werden. Auch wird man vielleicht auf diese Weise am besten die Gegenwart des Quecksilbers im Blute finden können, wenn dieses damit vermischt sein sollte, da alle Bestandtheile des Bluts in einem Ueberschufs von Ammoniak auflöslich sind.

Statt des Ammoniaks darf bei diesen Versuchen nicht die Auflösung des Kali's angewandt werden. Die Gegenwart des Quecksilbers kann in einer Auflösung von Kali, wenn sie auch vollkommen hell ist, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht gefunden werden, weil das dadurch entstehende Schwefelquecksilber aufgelöst bleibt,

wenn eine gehörige Menge von Kali vorhanden ist. Durch Kupferblech wird das Quecksilber aus einer solchen Auflösung ebenfalls gefällt, aber nicht so gut, wie aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit.

Wenn die quecksilberhaltige organische Substanz weder in Wasser noch in Ammoniak löslich ist, so pflegt man wohl sie mit Salpetersäure zu digeriren, um in der salpetersauren Auflösung die Gegenwart des Quecksilbers zu finden. Diese Methode ist aber oft mit Nachtheilen verknüpft, besonders wenn die Menge der organischen Substanz bedeutend, und die des darin enthaltenen Quecksilbers sehr gering ist. Man bedient sich daher in solchen Fällen besser folgender Methode: Man mengt die trockne Substanz mit ungefähr dem dritten oder vierten Theile ihres Gewichts von kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali, und bringt das Gemenge in eine Retorte, die aber damit nur ungefähr bis zum vierten Theile ihres Inhalts angefüllt werden darf. Man gießt dann so viel Wasser hinzu, daſs das Gemenge beim Schütteln der Retorte einen Brei bildet. Hat man eine breiartige Substanz auf Quecksilber zu untersuchen, so mengt man sie mit dem kohlensauren Alkali, und trocknet sie dann bei sehr gelinder Hitze, um die getrocknete Masse in die Retorte schütten zu können. Darauf bringt man den Hals der Retorte vermittelst eines durchbohrten Korkes mit einer Vorlage nicht ganz luftdicht in Verbindung, und fängt dann an die Retorte nach und nach so stark zu erhitzen, daſs der Boden derselben glühend wird. — Das Erhitzen geschieht, wenn die Menge der zu untersuchenden Substanz nicht bedeutend ist, und man daher den Versuch in einer kleinen Retorte anstellen kann, am besten durch eine Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge; bei gröſseren Mengen muſs man natürlich Kohlenfeuer anwenden. Die Masse steigt gewöhnlich sehr bedeutend, und man muſs daher sehr darauf achten, daſs sie nicht übersteigt. Nach dem Erkalten sprengt man durch eine Spreng-

kohle den Hals der Retorte dicht bei der Wölbung derselben ab, und theilt ihn der Länge nach ebenfalls durch Sprengen mit einer Sprengkohle. Die innere Seite des Halses ist mit zähem braunen empyreumatischen Oele bedeckt. Ungefähr einen Zoll von der Wölbung der Retorte entfernt sind dann Quecksilberkügelchen wahrzunehmen. Am sichersten erkennt man dieselben, wenn man mit dem Finger auf der Stelle streicht, wo man die Quecksilberkügelchen zu sehen glaubt; auf dem Finger kann man dann schon durch's bloſse Auge, oder besser durch die Lupe die Kügelchen des Quecksilbers leicht erkennen. Es ist dies nöthig, weil man bei nicht gehöriger Erfahrung leicht kleine Luftbläschen in dem zähen Oele auf dem Glase für Quecksilberkügelchen halten kann. — Wenn nur sehr kleine Mengen Quecksilber in der organischen Substanz enthalten waren, findet man alles in dem Halse der Retorte, und nichts davon in dem empyreumatischen Oele in der Vorlage. Hat man auf diese Weise kein Quecksilber gefunden, so könnte man wohl das Oel in der Vorlage und die Stücke des Retortenhalses mit dem auf ihnen klebenden Oele mit Salpetersäure digeriren, um in der salpetersauren Auflösung das Quecksilber zu suchen; indessen, wenn mit groſser Vorsicht gearbeitet ist und keine Quecksilberkügelchen im Halse der Retorte erhalten worden sind, so wird man wohl selten noch die Gegenwart des Quecksilbers in der salpetersauren Auflösung finden.

27. Platinoxyde.

a. Platinoxydul.

Das Oxydul des Platins ist schwarz; das demselben entsprechende Chlorür ist dunkelbraun. Letzteres ist im Wasser unlöslich, aber löslich in einer Auflösung von Platinchlorid und auch in Chlorwasserstoffsäure. Durch Erhitzen mit Königswasser verwandelt sich das Platinchlorür in Platinchlorid. Die Auflösung des Platinchlorürs

in Chlorwasserstoffsäure verhält sich wie die Auflösung des Platinoxyduls in Säuren.

Eine Auflösung von Kali bringt in derselben, auch wenn sie in einem Ueberschufs hinzugesetzt wird, keinen Niederschlag hervor. Enthält indessen die Auflösung eine geringe Menge von Platinchlorid, so bildet sich ein geringer gelber Niederschlag von Kaliumplatinchlorid.

Ammoniak bringt, wenn es in einem Ueberschufs zur Platinchlorürauflösung gesetzt wird, einen grünen krystallinischen Niederschlag von Platinchlorür - Ammoniak hervor; die über demselben stehende Flüssigkeit ist wasserhell.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali bewirkt in Platinchlorürauflösungen einen bräunlichen Niederschlag, der sich erst nach einiger Zeit absetzt. Die über demselben stehende Flüssigkeit bleibt braunroth gefärbt, und wird durch längeres Stehen von der Oberfläche aus sehr geschwärzt.

Eine Auflösung von kohlensaurem Natron verhält sich wie eine Auflösung von kohlensaurem Kali.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt in der Platinchlorürauflösung keine Fällung.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt ebenfalls keinen Niederschlag, auch wenn die freie Chlorwasserstoffsäure durch Kali abgestumpft worden ist.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt auch keine Fällung in Platinchlorürauflösungen hervor.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür und von Kaliumeisencyanid bewirken keine Fällungen in der Platinchlorürauflösung.

Eine Auflösung von Quecksilbercyanid giebt ebenfalls keine Fällung in der Platinchlorürauflösung.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bewirkt einen schwarzen Niederschlag.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bringt in der Platinchlorürauflösung keine Fällung hervor.

Zinn-

Zinnchlorür färbt die Platinchlorürauflösung tief rothbraun, ohne eine Fällung hervorzubringen.

Eine Auflösung von Jodkalium färbt die Platinchlorürauflösung anfangs tief rothbraun; nach einiger Zeit bildet sich ein schwarzer metallisch-glänzender Niederschlag, und die Flüssigkeit entfärbt sich.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in neutralen und sauren Platinchlorürauflösungen eine braune Färbung; nach längerer Zeit entsteht indessen ein schwarzer Niederschlag von Schwefelplatin.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in der Platinchlorürauflösung, nachdem sie durch Kali gesättigt worden ist, einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelplatin hervor, der in einem ziemlich grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist. Die Auflösung hat eine dunkelbraunrothe Farbe.

Die Auflösungen des Platinchlorürs können besonders leicht an dem charakteristischen grünen Niederschlag erkannt werden, den Ammoniak in ihnen hervorbringt. Die Gegenwart des Platins kann in ihnen leicht dadurch gefunden werden, dafs sich in ihnen durch's Erhitzen mit Königswasser das Platinchlorür in Platinchlorid verwandelt, welches, wie weiter unten gezeigt werden wird, leicht entdeckt werden kann.

Wenn nicht flüchtige organische Substanzen sich in der Platinchlorürauflösung befinden, so wird diese durch kohlensaures Kali oder kohlensaures Natron anfangs nicht verändert, nach einiger Zeit färbt sie sich indessen schwarz. Die Entstehung des charakteristischen grünen Niederschlages in der Platinchlorürauflösung vermittelst Ammoniak wird durch die Gegenwart nicht flüchtiger organischer Substanzen nicht gehindert.

---

b. Platinoxyd.

Das Platinoxyd, das in seinem reinen Zustande wohl nie bei analytischen Untersuchungen vorkommt, ist als Hydrat ein gelbes Pulver, das durch's Erhitzen dunkelbraun oder beinahe schwarz wird, und Wasser abgiebt; bei noch stärkerer Hitze entwickelt es Sauerstoffgas, und wird zu metallischem Platin reducirt. — Das dem Oxyde entsprechende Chlorid bildet eine dunkelrothbraune Salzmasse, die durch Erhitzen bis ungefähr zum Schmelzpunkte des Bleies in Platinchlorür, und durch noch stärkere Erhitzung in metallisches Platin verwandelt wird, während in beiden Fällen sich Chlorgas entwickelt. Erhitzt man das Chlorid nicht so stark, dafs es sich vollständig in Chlorür verwandelt, so löst es sich vollständig in Wasser mit so dunkelbrauner Farbe auf, dafs die Auflösung undurchsichtig erscheint. Nach Magnus ist dies eine Auflösung des Platinchlorürs in Platinchlorid.

Das Chlorid löst sich mit dunkelbrauner Farbe in Wasser und auch in Alkohol auf. Die Auflösung im Wasser verhält sich gegen Reagentien eben so wie die Auflösung des Platins in Königswasser, welche Platinchlorid enthält.

Eine Auflösung von Kali bringt in dieser einen gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid hervor, besonders wenn noch etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird, um das Kali in Chlorkalium zu verwandeln. Der Niederschlag ist in freien Säuren nicht merklich auflöslich, aber in einem Uebermaafse von Kali löst er sich beim Erhitzen auf, und scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit nicht wieder aus; durch Uebersättigung vermittelst Chlorwasserstoffsäure entsteht der Niederschlag wieder.

Ammoniak bewirkt in Platinchloridauflösungen, besonders wenn noch etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird, um das Ammoniak in Chlorwasserstoff-Ammoniak zu verwandeln, einen ähnlichen gelben Niederschlag, wie Auflösungen von Kali, der durch freie Säure

nicht aufgelöst wird. Er besteht aus einer Verbindung von Platinchlorid und Chlorwasserstoff-Ammoniak. In einem Ueberschufs von Ammoniak löst er sich beim Erhitzen auf, und in dieser Auflösung entsteht durch Uebersättigung vermittelst Chlorwasserstoffsäure ein weifser Niederschlag.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali giebt in den Platinchloridauflösungen einen gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, besonders wenn noch etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird, um das Kali in Chlorkalium zu verwandeln. Durch ein Uebermaafs von kohlensaurem Kali wird dieser Niederschlag auch beim Erhitzen nicht aufgelöst.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali verhält sich eben so.

Eine Auflösung von kohlensaurem Natron bewirkt in Platinchloridauflösungen keine Fällung.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen Platinchloridauflösungen, wie eine Auflösung von kohlensaurem Kali. Der entstehende gelbe Niederschlag besteht aus der Verbindung von Platinchlorid und Chlorwasserstoff-Ammoniak.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in Platinchloridauflösungen keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt ebenfalls keinen Niederschlag in Platinchloridauflösungen hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Platinchloridauflösungen einen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, während sich die Flüssigkeit etwas dunkler färbt.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid verhält sich gegen Platinchloridauflösungen, wie eine Auflösung von Kaliumeisencyanür.

Eine Auflösung von Quecksilbercyanid bewirkt in Platinchloridauflösungen keine Fällung.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksil-

beroxydul bringt in Platinchloridauflösungen einen starken, gelbröthlichen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bringt keine Fällung in Platinchloridauflösungen hervor.

Zinnchlorür färbt die Platinchloridauflösungen tief dunkel braunroth, ohne eine Fällung zu bewirken.

Eine Auflösung von Jodkalium färbt die Platinchloridauflösungen ebenfalls tief dunkel braunroth, und bewirkt einen braunen Niederschlag von hellerer Farbe. Durch Erhitzen der Flüssigkeit erhält das Glas einen metallischen Ueberzug.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in sauren und neutralen Platinchloridauflösungen im Anfange nur eine Bräunung; nach längerer Zeit entsteht ein brauner Niederschlag von Schwefelplatin, der, wenn er sich gesenkt hat, schwarz erscheint.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in Platinchloridauflösungen einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelplatin hervor, der in einem ziemlich grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist. Die Auflösung hat eine dunkelbraunrothe Farbe.

Eine Stange metallischen Zinks fällt das Platin aus seinen Auflösungen metallisch als ein schwarzes Pulver.

Durch's Glühen werden die Verbindungen des Platinoxyds und des Platinchlorids zerstört; sie hinterlassen metallisches Platin, während die Säure, wenn sie flüchtig ist, und der Sauerstoff oder das Chlor gasförmig entweichen. War in den Platinchloridverbindungen ein Chlormetall enthalten, das nicht flüchtig ist und durch Erhitzen nicht zerstört wird, so bleibt dieses nach dem Erhitzen mit fein zertheiltem Platin gemengt zurück.

Die Auflösungen der Platinoxydverbindungen und des Platinchlorids röthen das Lackmuspapier; aber die Auf-

lösungen der Platinchloridverbindungen lassen das blaue Lackmuspapier unverändert.

Um in den im Wasser unlöslichen Verbindungen des Platins die Gegenwart desselben zu finden, mufs man durch Glühen das Platinoxyd oder Platinchlorid zu metallischem Platin reduciren. Man löst dann dies in Königswasser auf, und kann sich nun von der Gegenwart des Platins in dieser Auflösung durch die angeführten Reagentien leicht überzeugen.

Durch die Flamme des Löthrohrs werden die Platinverbindungen reducirt und theilen den Flüssen keine Farbe mit.

Die Verbindungen des Platinoxyds und Platinchlorids können in ihren Auflösungen sehr leicht durch ihr Verhalten gegen Kali und gegen Ammoniak erkannt, und von allen andern Substanzen unterschieden werden. Ist die Auflösung des Platins sauer, so braucht man nur reines oder kohlensaures Kali oder Ammoniak hinzuzufügen, um den gelben Niederschlag zu erhalten; ist sie neutral, so mufs man entweder eine concentrirte Auflösung von Chlorkalium oder von Chlorwasserstoff-Ammoniak zu der Auflösung setzen, oder die Auflösung durch etwas Chlorwasserstoffsäure sauer machen.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen, wenn sie nicht in zu grofser Menge in der Platinauflösung zugegen sind, hindert nicht die Fällung des gelben Niederschlags durch Kali; wenn indessen eine zu grofse Menge organischer Substanzen zugegen ist, so wird die Auflösung beim Zusatz von Kali nach längerem Stehen ganz schwarz gefärbt, und man kann dann die Erzeugung des Kaliumplatinchlorids nicht deutlich bemerken. Hat man die Auflösung von einer Platinchloridver-

bindung, welche Alkohol enthält, längere Zeit bei gelinder Hitze digerirt, bei welcher der Alkohol fast ganz verjagt worden ist, so wird in der nun wäfsrigen Auflösung durch eine Auflösung von Quecksilbercyanid ein weifser voluminöser Niederschlag, wenn auch nicht sogleich, doch nach einiger Zeit erzeugt, dessen Menge sich noch durch längeres Stehen vermehrt. Da in Auflösungen von Platin, welche keine organische Substanzen enthalten, durch Quecksilbercyanid kein Niederschlag entsteht, so könnte in diesem Falle das Platin mit Palladium verwechselt werden. Glüht man indessen den entstandenen Niederschlag nach dem Trocknen, so verwandelt er sich in metallisches Platin, das, in Königswasser gelöst, durch die Reagentien leicht erkannt und vom Palladium unterschieden werden kann.

28. Palladiumoxyde.

a. Palladiumoxydul.

Das Oxydul des Palladiums ist als Hydrat gelbbraun; durch Erhitzen verliert es sein Wasser und wird schwarz. Das dem Oxydul entsprechende Chlorür bildet sich, wenn Palladium in Salpetersäure oder in Königswasser aufgelöst wird. Die Auflösung ist braunroth und hat hinsichtlich der Farbe Aehnlichkeit mit der Auflösung des Platinchlorids. Gegen Reagentien verhält sich die Palladiumchlorürauflösung, wenn sie nicht zugleich etwas Palladiumchlorid enthält, wie die Auflösung des Palladiums in Salpetersäure.

Eine Auflösung von Kali bringt in Palladiumoxydulauflösungen einen starken gelbbraunen Niederschlag von einem basischen Palladiumoxydulsalze hervor, der sich in einem Ueberschufs von Kali auflöst.

Ammoniak bewirkt in Palladiumoxydulauflösungen einen gelbbraunen Niederschlag von einem basischen Palladiumoxydulsalze, der sich im Ueberschufs des Ammoniaks auflöst. Die Auflösung hat eine gelbliche Farbe, wird aber nach einiger Zeit völlig farbenlos. Ist die Auf-

lösung bläulich gefärbt, so enthielt die Palladiumoxydulauflösung gewöhnlich Kupferoxyd.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali bringt in Palladiumoxydulauflösungen einen bräunlichen Niederschlag von Palladiumoxydulhydrat hervor, der sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöst. Wird aber dann das Ganze gekocht, so färbt sich zuerst die Flüssigkeit dunkel und setzt einen braunen Niederschlag ab.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bringt einen bräunlichen Niederschlag in Palladiumoxydulauflösungen hervor, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist.

Eine Auflösung von kohlensaurem Natron bewirkt in Palladiumoxydulauflösungen einen braunen Niederschlag von Palladiumoxydulhydrat, der sich in geringerer Menge in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöst. Setzt man Chlorwasserstoffsäure hinzu, um den Niederschlag aufzulösen, so entsteht in der Auflösung durch einen Ueberschufs von hinzugesetzter Auflösung von kohlensaurem Natron keine Fällung; kocht man aber darauf das Ganze, so färbt sich zuerst die Flüssigkeit dunkel und setzt einen braunen Niederschlag ab.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak entfärbt die Palladiumoxydulauflösung, bringt aber keinen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in Palladiumoxydulauflösungen einen braunen Niederschlag.

Eine Auflösung von Oxalsäure erzeugt in Palladiumoxydulauflösungen keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Palladiumoxydulauflösungen im Anfange keine Veränderung; nach sehr langer Zeit bildet sich eine dicke, steife Gallerte von grünlicher Farbe.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in Palladiumoxydulauflösungen ebenfalls im Anfange keine

Fällung hervor, nach sehr langer Zeit bildet sich indessen eine Gallerte.

Eine Auflösung von Quecksilbercyanid bewirkt in Palladiumoxydulauflösungen einen gelblichweifsen, gelatinösen Niederschlag, der durch's Stehen fast ganz weifs wird. In einem Uebermaafse von Chlorwasserstoffsäure ist er löslich. In etwas sauren Palladiumoxydulauflösungen erfolgt der Niederschlag durch Quecksilbercyanid erst nach längerer Zeit.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in Palladiumoxydulauflösungen einen grünlichschwarzen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bewirkt in Palladiumoxydulauflösungen keine Fällung.

Zinnchlorür giebt in Palladiumoxydulauflösungen einen dunkelbraunen Niederschlag.

Eine Auflösung von Jodkalium bringt einen schwarzen Niederschlag in Palladiumoxydulauflösungen hervor, während die Flüssigkeit dunkel gefärbt wird.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, giebt in neutralen oder sauren Palladiumoxydulauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelpalladium.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in Palladiumoxydulauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelpalladium hervor, der in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Eine Stange Zink fällt das Palladium metallisch aus seinen Auflösungen als ein schwarzes Pulver.

Durch's Glühen werden die meisten Verbindungen des Palladiums auf eine ähnliche Weise wie die des Platins zerstört. — Da auch die im Wasser unlöslichen Palladiumverbindungen auf dieselbe Weise zersetzt werden, so kann man in ihnen die Gegenwart des Palladiums leicht erkennen, wenn man das durch Glühen reducirte metallische Palladium auf die Weise prüft, wie es später in die-

sem Bande des Werkes wird angeführt werden, wenn von dem Verhalten der einfachen Körper gegen die Auflösungsmittel derselben die Rede sein wird, oder auch, indem man es in Salpetersäure oder in Königswasser auflöst, und dann die Auflösung durch Reagentien auf Palladium prüft.

Das Palladium wird in seinen Auflösungen am besten durch das Verhalten gegen eine Auflösung von Quecksilbercyanid erkannt. Hierdurch kann die Auflösung desselben besonders auch von der Auflösung des Platinchlorids unterschieden werden, mit welcher sie hinsichtlich der Farbe sehr viele Aehnlichkeit hat; es ist indessen zu bemerken, dafs unter gewissen Umständen die Platinchloridauflösung ebenfalls durch Quecksilbercyanidauflösung gefällt werden kann (S. 134.). Uebrigens kann das Palladium aus seinen Verbindungen leicht metallisch dargestellt werden, und in diesem Zustande gut von andern ihm ähnlichen Metallen unterschieden werden, wie in der Folge wird gezeigt werden.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen verhindert die Fällung des Palladiumoxyds aus seinen Auflösungen durch Kali, aber nicht die durch Quecksilbercyanid.

---

b. Palladiumoxyd.

Dieses Oxyd ist beinahe noch unbekannt, und erst durch Berzelius neuere Untersuchungen ist die Existenz desselben dargethan worden. Das demselben entsprechende Palladiumchlorid ist in sehr geringer Menge in Auflösungen des Palladiums in Königswasser enthalten; wenn aber diese Auflösungen anhaltend erhitzt worden sind, so fehlt es gewöhnlich ganz in ihnen. Es bildet mit Chlorkalium und Chlorwasserstoff-Ammoniak Verbindungen, die wie die entsprechenden Verbindungen des

Platinchlorids sehr schwerlöslich in Wasser und in Alkohol sind, und eine zinnoberrothe oder braunrothe Farbe haben. Wenn eine Palladiumchloridauflösung erwärmt wird, so entweicht Chlorgas, und es bildet sich Palladiumchlorür. Dies ist ein leichtes Kennzeichen, dasselbe von Auflösungen von Platinchlorid und Iridiumchlorid zu unterscheiden, mit welchen es hinsichtlich der Farbe Aehnlichkeit hat.

29. Rhodiumoxyde.

a. Rhodiumoxydul.

Das Oxydul des Rhodiums, so wie das demselben entsprechende Rhodiumchlorür, ist im reinen Zustande beinahe noch unbekannt; beide sind von Berzelius vorzüglich nur in ihren Verbindungen mit Oxyd und Chlorid gefunden worden.

---

b. Rhodiumoxyd.

Das Oxyd des Rhodiums ist schwarz; das Hydrat desselben, das seinen Wassergehalt hartnäckig behält, und ihn erst durch langes Glühen verliert, hat eine braune Farbe. Das Oxyd bildet sich, wenn Rhodiummetall, welches für sich unauflöslich in Königswasser ist, mit Platin gemengt, in demselben gelöst wird; ferner bildet es sich, wenn Rhodium im pulverförmigen Zustande mit Kali und etwas Salpeter gemischt, und bis zum anfangenden Glühen erhitzt wird; endlich auch noch, wenn Rhodium lange an der Luft geglüht wird, doch enthält dann das Oxyd noch Oxydul. Das Rhodiumoxyd wird durch Erhitzen mit kohlehaltigen Körpern, oder durch Behandlung mit Wasserstoffgas reducirt. Durch Glühen wird das Rhodiumoxyd unlöslich in Säuren; es läfst sich indessen wieder auflösen, wenn man es mit zweifach schwefelsaurem Kali in einem Platintiegel schmilzt, und darauf die geschmolzene Masse, welche röthlich, beim völligen Erkalten aber gelb erscheint, mit Wasser behandelt. Die Auf-

lösung hat eine gelbe Farbe. Auch das Rhodiummetall kann auf diese Weise aufgelöst werden; doch soll es, nach Fischer, auch durch Schmelzen mit sauren phosphorsauren Salzen oder mit Phosphorsäure gelöst werden können.

Das dem Rhodiumoxyd entsprechende Chlorid bildet rosenrothe Verbindungen mit alkalischen Chlormetallen, die sich in Wasser mit rosenrother Farbe auflösen. Wird Rhodiumoxydhydrat in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so hat die Auflösung eine gelbe Farbe; die Farbe derselben wird erst roth, wenn sie gekocht oder bis zur Trocknifs abgedunstet wird. Auch die Auflösung des Rhodiumoxydhydrats in Schwefelsäure ist gelb; versetzt man indessen eine solche Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure und dampft sie ab, so wird die Farbe der Flüssigkeit röther; die zur Trocknifs abgedampfte Masse ist rosenroth und löst sich in Wasser zu einer rosenrothen Flüssigkeit auf, die bei keinem Grade der Verdünnung gelb erscheint.

Die Auflösung der Rhodiumoxydsalze, oder der denselben entsprechenden Chloridverbindungen, verhält sich zu den Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von Kali bewirkt in derselben keinen Niederschlag; durch's Kochen entsteht indessen eine gelatinöse, braungelbe Fällung von Rhodiumoxydhydrat.

Ammoniak bringt in derselben, wenn auch nicht sogleich, doch nach einiger Zeit, einen starken gelblichen Niederschlag von Rhodiumoxyd-Ammoniak hervor, der in verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollständig auflöslich ist. Die Lösung hat eine gelbe Farbe.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali bewirkt zuerst keine Fällung; nach einiger Zeit setzt sich indessen ein gelblicher Niederschlag von Rhodiumoxydhydrat ab.

Eine Auflösung von kohlensaurem Natron verhält sich eben so.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak

bringt sogleich keinen Niederschlag hervor; nach sehr langer Zeit setzt sich indessen ein gelblicher Niederschlag von Rhodiumoxyd-Ammoniak ab.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in der Rhodiumoxydauflösung keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von Oxalsäure ebenfalls nicht.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür und von Kaliumeisencyanid bringen keine Fällungen in Rhodiumoxydauflösungen hervor.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul ebenfalls nicht.

Eine Auflösung von Zinnchlorür färbt die rothe Rhodiumoxydauflösung dunkelbraun, ohne eine Fällung zu bewirken.

Eine Auflösung von Jodkalium färbt die Rhodiumoxydauflösung sehr dunkel, und bringt endlich darin einen geringen Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in der Rhodiumoxydauflösung sogleich keinen Niederschlag hervor; nachher bildet sich eine braune Fällung von Schwefelrhodium, ohne dafs jedoch die über derselben stehende Flüssigkeit entfärbt wird.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in der Rhodiumoxydauflösung einen braunen Niederschlag von Schwefelrhodium, der im Ueberschufs des Fällungsmittels nicht auflöslich ist.

Eine Stange metallischen Zinks schlägt das Rhodium aus seiner Auflösung metallisch als einen schwarzen Niederschlag auf dem Zinke nieder.

Die Rhodiumoxydauflösungen zeichnen sich durch die rosenrothe Farbe aus, die sie erhalten, wenn man sie mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, darauf bis zur Trocknifs abdunstet, und die trockne Masse in Wasser auf-

löst. Durch ihr Verhalten gegen Alkalien, und besonders gegen Ammoniak, können sie von den Auflösungen des Platins und von denen anderer Substanzen unterschieden werden. Im festen Zustande kann das Rhodium in seinen Verbindungen dadurch leicht erkannt werden, dafs diese bei der Behandlung mit Wasserstoffgas metallisches Rhodium geben, das unlöslich in Königswasser ist, aber sich beim Schmelzen in zweifach schwefelsaurem Kali auflöst. Man braucht deshalb nur etwas vom reducirten Rhodium in einer Glasröhre von etwas starkem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist, mit zweifach schwefelsaurem Kali zu mengen, und das Gemenge über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zu schmelzen, um durch die Farbe der geschmolzenen Masse, die beim Erkalten gelb ist, sich von der Gegenwart des Rhodiums zu überzeugen. Von den sogenannten edlen Metallen löst sich beim Schmelzen, aufser Rhodium, Palladium und Silber, keins in zweifach schwefelsaurem Kali auf. Mit diesen kann indessen das Rhodium nicht leicht verwechselt werden.

30. Iridiumoxyde.

a. Iridiumoxydul.

Das Oxydul des Iridiums ist schwarz; wenn es auf trocknem Wege bereitet worden ist, wird es von Säuren nur höchst unbedeutend angegriffen. Das Hydrat des Oxyduls hat eine graugrüne Farbe und löst sich in Säuren mit grüner Farbe auf. Das dem Oxydul entsprechende Chlorür ist in Wasser und in Säuren unlöslich, und ist nur noch selten dargestellt worden.

---

b. Iridiumsesquioxydul.

Dieses Oxyd des Iridiums ist ein zartes schwarzes Pulver. Es wird von allen Oxydationsstufen des Iridiums vorzugsweise, sowohl auf trocknem, als auch auf nassem

Wege, gebildet. Es ist unlöslich in Säuren, und selbst nach dem Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali löst es sich nicht darin auf. Man erhält es, wenn man Kaliumiridiumchlorid mit kohlensaurem Kali oder Natron mengt, darauf bis zum gelinden Glühen erhitzt, und die Salzmasse mit Wasser auslaugt, wobei es ungelöst zurückbleibt, aber leicht mit dem reinen Waschwasser durch das Filtrum geht, und damit eine graublaue, trübe Flüssigkeit bildet, aus welcher sich das Iridiumsesquioxydul absetzt, wenn diese Flüssigkeit mit dem salzhaltigen Wasser vermischt wird. Das Sesquioxydul des Iridiums bildet sich auch, wenn man Iridium mit reinem Alkali und salpetersaurem Kali glüht; doch ist die Gegenwart des letztern unnöthig, wenn die Luft freien Zutritt hat. Die geschmolzene Verbindung löst sich zum Theil im Wasser mit einer dunklen, braungelben Farbe auf; die Auflösung wird jedoch leicht zersetzt, besonders wenn sie sehr verdünnt ist. Durch eine heftige Weifsglühhitze wird das Sesquioxydul zu Metall reducirt, was durch Wasserstoffgas schon bei der gewöhnlichen Temperatur geschieht. Mit brennbaren Körpern gemischt und erhitzt, wird es unter lebhafter Detonation zersetzt. — Das Sesquioxydul des Iridiums scheint die höchste Oxydationsstufe des Iridiums zu sein, welche auf trocknem Wege entstehen kann. — Das diesem Oxyde entsprechende Sesquichlorür des Iridiums bildet sich wegen der Unlöslichkeit des Sesquioxyduls in Chlorwasserstoffsäure schwer.

---

c. Iridiumoxyd.

Dies ist von allen Oxyden, so wie das demselben entsprechende Chlorid von allen Chlorverbindungen des Iridiums, das wichtigste. Das Oxyd kann indessen nicht für sich dargestellt werden, da es sich in Alkalien sehr leicht auflöst, und daher aus seinen Auflösungen durch diese nicht gefällt werden kann. Das Chlorid entsteht, wenn Iridium in Verbindung mit Platin in Königswas-

ser erhitzt wird, doch löst sich dann nur eine geringe Menge vom Iridium auf, das für sich allein in Königswasser unlöslich ist. Die Verbindungen des Chlorids mit andern Chlormetallen werden, nach Berzelius, am leichtesten erhalten, wenn man diese mit fein zertheiltem Iridium mengt und bei anfangender Glühhitze einem Strome von Chlorgas aussetzt.

Die Auflösungen des Iridiumchlorids und dessen Verbindungen sind selbst im verdünnten Zustande tief dunkelroth mit einem Stich in's Braune. Ist die Auflösung concentrirt, so ist sie beinahe ganz undurchsichtig.

Die Auflösungen der Verbindungen des Iridiumchlorids mit andern Chlormetallen sind zum Theil im Wasser sehr schwerlöslich, wie z. B. die mit Chlorkalium und Chlorwasserstoff-Ammoniak; es sind indessen dieselben doch auflöslicher als die entsprechenden Verbindungen des Platinchlorids. Die Auflösungen derselben verhalten sich gegen Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von Kali, im Ueberschufs hinzugefügt, entfärbt diese Auflösungen oder verwandelt die dunkle Farbe derselben in eine sehr schwach grünliche, wobei sich nur eine Spur von einem bräunlichschwarzen Niederschlag bildet. Wird diese helle Auflösung erwärmt, so findet gewöhnlich zuerst nur eine schwache Veränderung statt; läfst man sie aber nach dem Erhitzen stehen, so fängt sie an sich blau zu färben. Die blaue Farbe, welche von einer Verbindung zweier Oxyde des Iridiums herrührt, nimmt nach und nach an Intensität zu, und zwar von der Oberfläche aus, wo sie in Berührung mit der atmosphärischen Luft ist. Die Farbe hat Aehnlichkeit mit der einer Auflösung eines Kupferoxydsalzes in Ammoniak, doch hat sie deutlich einen Stich in's Violette, der besser bemerkt werden kann, wenn die Auflösung noch nicht zu dunkel geworden ist. — Dampft man die blaue Auflösung ab, so scheidet sich zuerst etwas eines blauen Niederschlages ab; die trockne Masse ist aber weifs und hat

einen Stich in's Grünliche. Behandelt man sie mit Wasser, so bleibt ein blaues Pulver ungelöst, während die Auflösung ungefärbt ist.

Ammoniak, im Ueberschufs zu diesen Auflösungen gesetzt, entfärbt dieselben ebenfalls sogleich, gerade so wie eine Auflösung von Kali, und erzeugt nur eine Spur eines bräunlichschwarzen Niederschlages. Kocht man die Auflösung lange, so dafs der gröfste Theil des überschüssig hinzugesetzten Ammoniaks verfliegt, so fängt die Auflösung an sich blau zu färben, doch ist die blaue Farbe nicht so rein, wie die, welche durch Behandlung der Iridiumchloridauflösung mit Kali entsteht. Es gelingt besser, die blaue Färbung hervorzubringen, wenn man die helle ammoniakalische Auflösung in einem flachen Gefäfse der Luft aussetzt; so wie dann der Ueberschufs des Ammoniaks verdampft, entsteht mit der blauen Färbung zugleich ein blauer Niederschlag.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali bewirkt in der Auflösung der Verbindungen des Iridiumchlorids im Anfange einen starken hellrothbraunen Niederschlag, der sich aber nach und nach von selbst auflöst, wobei die Flüssigkeit auf dieselbe Weise entfärbt wird, wie durch Behandlung mit reinem Kali oder Ammoniak; es bleibt auch nur eine Spur eines braunschwarzen Niederschlages ungelöst. Kocht man die helle Auflösung, so wird sie dadurch nicht blau gefärbt. Wenn man sie bis zur Trocknifs abdampft und den Rückstand mit Wasser behandelt, so bleibt etwas von einem blauen Pulver ungelöst zurück, und die Flüssigkeit wird nach längerer Zeit blau gefärbt.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bewirkt im Anfange in diesen Auflösungen keine Veränderung; nach längerer Zeit entfärbt sie dieselben auf eben die Weise wie Kali und Ammoniak, ohne einen Niederschlag hervorzubringen.

Eine Auflösung von kohlensaurem Natron entfärbt

färbt dieselben wie Kali und Ammoniak. Durch's Kochen werden sie im Anfange nicht blau gefärbt, aber doch nach längerer Zeit.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bringt im Anfange keine Veränderung in den Auflösungen der Verbindungen des Iridiumchlorids hervor, nach längerer Zeit indessen werden sie dadurch entfärbt.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt im Anfange keine Veränderung in diesen Auflösungen hervor; nach längerer Zeit aber werden sie dadurch entfärbt, oder bekommen eine schwach grünliche Farbe.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt ebenfalls im Anfange keine Veränderung, nach längerer Zeit findet jedoch eine vollständige Entfärbung statt.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür entfärbt die Iridiumchloridauflösungen sogleich.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt auch nach längerer Zeit keine Veränderung in den Iridiumchloridauflösungen hervor.

Eine Auflösung von Quecksilbercyanid ebenfalls nicht.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt in der Iridiumchloridauflösung einen hellbräunlichen Niederschlag.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul entfärbt die Iridiumchloridauflösung, ohne einen Niederschlag hervorzubringen; nach sehr langer Zeit indessen bildet sich ein schmutzig-grünlicher Niederschlag.

Zinnchlorür bringt in der Iridiumchloridauflösung einen hellbräunlichen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von Jodkalium entfärbt im Anfange die Iridiumchloridauflösung, ohne einen Niederschlag hervorzubringen.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, entfärbt im Anfange

die neutrale oder saure Iridiumchloridauflösung, ohne einen Niederschlag hervorzubringen. Nach längerer Zeit bildet sich ein brauner Niederschlag von Schwefeliridium.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in der Iridiumchloridauflösung einen braunen Niederschlag von Schwefeliridium hervor, der sich in einem nicht sehr grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels vollständig auflöst. Wenn man diese Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, wird braunes Schwefeliridium gefällt.

Eine Stange metallischen Zinks schlägt das Iridium aus der Iridiumchloridauflösung metallisch als ein schwarzes Pulver, aber nicht vollkommen, nieder.

Durch's Glühen werden die Verbindungen des Iridiumchlorids und des Iridiumoxyds zerstört.

---

d. Iridiumsesquioxyd.

Dieses Oxyd ist als Hydrat bräunlich, beinahe wie das Rhodiumoxydhydrat, mit welchem es auch in seinen Auflösungen Aehnlichkeit hat; denn löst man es in Chlorwasserstoffsäure, so ist die Auflösung gelb, wird aber roth, wenn man sie abdunstet. Das diesem Oxyd entsprechende Sesquichlorid ist dem Rhodiumchlorid so ähnlich, dafs Berzelius meint, es wäre verzeihlich, beide zu verwechseln.

Die Iridiumauflösungen, welche gewöhnlich Oxyd oder Chlorid enthalten, und deren Farbe dann dunkelrothbraun, und nur selten, wenn sie Chlorür enthalten, grün ist, können durch das Verhalten gegen Alkalien, besonders gegen eine Auflösung von Kali, und wegen der leichten Reducirbarkeit der Verbindungen des Iridiums durch Wasserstoffgas, so wie durch die Unauflöslichkeit des reducirten Iridiums in Königswasser, mit keiner von den Substanzen, von denen im Vorhergehenden die Rede gewesen ist, verwechselt werden. Von den Rhodiumauflösungen, mit denen die Auflösungen des Iridiumses-

quioxyds Aehnlichkeit haben, unterscheidet man diese dadurch, dafs man sie abdampft, die trockne Masse mit Wasserstoffgas reducirt, und das erhaltene Metall mit zweifach schwefelsaurem Kali schmilzt. Das Iridium oxydirt sich zwar dadurch zu Sesquioxydul, doch löst sich dieses nicht in dem Salze auf, und theilt demselben keine Farbe mit, wie dies beim Rhodium der Fall ist. Man kann auch das reducirte Metall mit Chlorkalium mengen, und das Gemenge in Chlorgas erhitzen, wodurch man bei Gegenwart von Iridium Kaliumiridiumchlorid erhält, dessen Auflösung eine schwarzbraune Farbe hat, und im Pulver braunroth ist, während die Auflösung des Kaliumrhodiumchlorids eine rosenrothe Farbe hat.

31. Osmiumoxyde.

a. Osmiumoxydul.

Das Oxydul des Osmiums ähnelt dem des Iridiums, unterscheidet sich aber dadurch bedeutend von ihm, dafs es beim Erhitzen an der Luft das flüchtige höchste Oxyd des Osmiums (Osmiumbioxyd) bildet, das durch seinen höchst unangenehmen, die Nase und auch die Augen stark angreifenden, Dampf leicht erkannt werden kann. Durch Erhitzen beim Ausschlufs der Luft wird kein flüchtiges Oxyd gebildet. Das Osmiumoxydul ist nur von Berzelius dargestellt worden. — Das dem Oxydule entsprechende Osmiumchlorür ist grün und sublimirbar. Es löst sich in Wasser auf, doch zersetzt es sich dabei, so dafs sich flüchtiges Osmiumbioxyd bildet und auflöst, während metallisches Osmium sich ausscheidet und Chlorwasserstoffsäure frei wird. Das Osmiumchlorür bildet Verbindungen mit andern Chlormetallen.

---

b. Osmiumsesquioxydul.

Es entsteht, wenn man flüchtiges Osmiumbioxyd in Ammoniak auflöst. Es bildet dann eine dunkelbraune Verbindung von Sesquioxydul mit Ammoniak, die, wenn

man sie mit einer Auflösung von Kali kocht, und darauf wäscht, mit einem Geräusch detonirt. Das Osmiumsesquioxydul löst sich in Chlorwasserstoffsäure auf, die Auflösung hat Aehnlichkeit mit der Lösung des Iridiumsesquioxyduls in Säuren.

---

c. Osmiumoxyd.

Das Oxyd des Osmiums ist schwarz; das demselben entsprechende Chlorid erhält man, wenn man metallisches Osmium mit Chlorkalium mengt und in Chlorgas bis zum anfangenden Glühen erhitzt. Die Verbindung hat eine rothe Farbe; die Auflösung derselben ist gelb. Wenn diese Auflösung mit Salpetersäure gekocht wird, entwikkelt sich der unangenehme Geruch des flüchtigen Osmiumbioxyds.

Ohne in Verbindung mit Chlorkalium oder andern Chlormetallen, zersetzt sich die Auflösung des Osmiumchlorids sehr bald in Osmiumbioxyd, in metallisches Osmium und in Chlorwasserstoffsäure. Die Verbindungen des Chlorids mit andern Chlormetallen erleiden indessen keine Zersetzung, wenn sie in Wasser aufgelöst werden.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen der Verbindungen des Osmiumchlorids zuerst keine Veränderung hervor; erhitzt man aber die Flüssigkeit, so färbt sie sich schwarz, es setzt sich dann ein schwarzer Niederschlag ab, und darauf wird die Flüssigkeit wieder hell. Durch längeres Stehen wird dieselbe Veränderung, wie durch's Kochen, nur in längerer Zeit, hervorgebracht.

Ammoniak verändert die Kalium-Osmiumchloridauflösung im Anfange ebenfalls nicht; nach längerer Zeit wird jedoch die Flüssigkeit braun gefärbt, und es setzt sich dann ein brauner Niederschlag ab.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali verändert gleichfalls die Kalium-Osmiumchloridauflösung im Anfange nicht; nach längerer Zeit setzt sich indessen ein

schwarzer Niederschlag ab; die über demselben stehende Flüssigkeit ist bläulich gefärbt.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali verhält sich ähnlich, doch entsteht hierbei der schwarze Niederschlag erst durch's Kochen.

Eine Auflösung von kohlensaurem Natron verhält sich wie eine Auflösung von kohlensaurem Kali, nur ist die über dem schwarzen Niederschlage stehende Flüssigkeit weniger stark blau gefärbt.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen die Osmiumchloridauflösung wie Ammoniak.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron verändert die Osmiumchloridauflösung im Anfange nicht; nach längerer Zeit entsteht dadurch ein schwarzer Niederschlag und eine bläuliche Färbung der Flüssigkeit.

Eine Auflösung von Oxalsäure verändert auch nach längerer Zeit die Kalium-Osmiumchloridauflösung nicht.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür, von Kaliumeisencyanid und von Quecksilbercyanid verhalten sich eben so.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bewirkt in der Kalium-Osmiumchloridauflösung einen gelblichweifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bringt keine Veränderung in derselben hervor.

Zinnchlorür giebt in derselben einen bräunlichen Niederschlag.

Eine Auflösung von Jodkalium verändert im Anfange die Kalium-Osmiumchloridauflösung nicht; nach längerem Stehen wird aber dadurch ein schwarzer Niederschlag und eine bläuliche Färbung der Flüssigkeit bewirkt.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, verändert im Anfange die Kalium-Osmiumchloridauflösung nicht; nach längerem

Stehen erfolgt ein bräunlichgelber Niederschlag von Schwefelosmium.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in der Kalium-Osmiumchloridauflösung einen bräunlichgelben Niederschlag von Schwefelosmium hervor, der in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Eine Stange metallischen Zinks schlägt das Osmium aus seinen Auflösungen als schwarzes Pulver, aber nicht vollkommen, nieder.

---

d. Osmiumbioxyd.

Dieses Oxyd, das durch Erhitzen des Osmiummetalls und dessen Oxyden beim Zutritt der Luft, so wie durch Kochen der Osmiumauflösungen mit Salpetersäure entsteht, ist durch seine Flüchtigkeit und seinen höchst unangenehmen Geruch, den es bei der Verflüchtigung zeigt, sehr ausgezeichnet. Es hat jedoch so sehr die Eigenschaften einer Säure, dafs deshalb erst weiter unten, bei den Säuren, von diesem geredet werden soll.

Die Osmiumverbindungen können sehr leicht daran erkannt werden, dafs ihre Auflösungen, wenn sie mit einem Ueberschufs von Salpetersäure gekocht werden, den unangenehmen Geruch des flüchtigen Osmiumbioxyds entwickeln; ferner noch daran, dafs sie durch Wasserstoffgas zu metallischem Osmium reducirt werden, welches, wie auch die Osmiumoxyde, beim Erhitzen an der Luft denselben characteristischen Geruch entwickelt. — Wenn indessen die Osmiumverbindungen Iridium enthalten, so widerstehen sie weit stärker der Einwirkung der Salpetersäure und des Sauerstoffs, als sonst. In diesem Fall ist es am besten, die Verbindung mit Wasserstoffgas zu reduciren, da man im metallischen Zustande die kleinste Spur von Osmium im Iridium entdecken kann, wie weiter unten, wenn von den Eigenschaften der einfachen Körper die Rede sein wird, wird gezeigt werden.

32. Goldoxyde.

a. Goldoxydul.

Das Goldoxydul wird aus dem ihm entsprechend zusammengesetzten Goldchlorür vermittelst einer Auflösung von Kali bereitet, doch ist die Existenz desselben nur von kurzer Dauer, da es sich bald in metallisches Gold und in Oxyd zersetzt. Das Goldchlorür wird durch Wasser auf ähnliche Weise in metallisches Gold und Goldchlorid zersetzt.

---

b. Goldoxyd.

Das Hydrat des Goldoxyds ist braungelb; wenn das Goldoxyd durch eine Base aus der Goldchloridauflösung gefällt worden ist, enthält es immer eine Quantität der zur Fällung angewandten Base. Durch Glühen wird es in metallisches Gold und Sauerstoffgas zerlegt. Das dem Oxyd entsprechende Chlorid ist in der Auflösung des Goldes in Königswasser enthalten. Es wird durch Erhitzen bis zur Temperatur des schmelzenden Zinnes in Goldchlorür, und durch noch stärkeres Erhitzen in metallisches Gold verwandelt.

Eine Auflösung von Kali, im Uebermaafs zu der Goldchloridauflösung gesetzt, bewirkt anfangs keinen Niederschlag in derselben; nach längerer Zeit färbt sich die Auflösung etwas grünlich, und es setzt sich dann ein unbedeutender schwarzer Niederschlag ab.

Ammoniak bringt in Goldchloridauflösungen einen gelben Niederschlag hervor, welcher eine Verbindung von Goldoxyd und Ammoniak (Knallgold) ist.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bildet in Goldchloridauflösungen keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali ebenfalls nicht.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bringt, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, in neu-

tralen Goldchloridauflösungen einen gelben Niederschlag, wie reines Ammoniak, hervor.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in Goldchloridauflösungen eine dunkle, grünlichschwarze Färbung, die durch metallisches Gold entsteht, welches sich nach längerer Zeit als Goldblättchen absetzt. In der Hitze geschieht dies schneller und unter sichtlicher Entwickelung von Kohlensäuregas.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür verursacht in Goldchloridauflösungen eine smaragdgrüne Färbung.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt keinen Niederschlag in Goldchloridauflösungen.

Eine Auflösung von Quecksilbercyanid bewirkt in der Goldchloridauflösung keine Fällung.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in der Goldchloridauflösung sogleich einen schwarzen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bewirkt in sehr verdünnten Goldchloridauflösungen zuerst eine blaue Färbung, darauf fällt braunes metallisches Gold nieder. In nicht zu sehr verdünnten Goldchloridauflösungen fällt die Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls sogleich einen dunkelbraunen Niederschlag von metallischem Golde.

Eine Auflösung von Zinnchlorür, zu welcher man so viel Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt hat, dafs die Auflösung klar ist, bringt in der verdünntesten Goldchloridauflösung eine purpurrothe Färbung hervor; in concentrirteren Auflösungen erhält man durch dieses Reagens einen dunkelpurpurrothen Niederschlag (Cassischer Purpur), der sich in freier Chlorwasserstoffsäure nicht auflöst.

Eine Auflösung von Jodkalium bewirkt eine schwarze Färbung in Goldchloridauflösungen; es setzt

sich ein gelblichgrüner Niederschlag von Goldjodür ab, und die Flüssigkeit enthält freies Jod aufgelöst.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak giebt in neutralen Goldchloridauflösungen einen dunkelbraunen Niederschlag von Schwefelgold, der durch einen Ueberschufs des Fällungsmittels wieder vollständig aufgelöst wird.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in neutralen und sauren Goldchloridauflösungen eine schwarze Fällung von Schwefelgold.

Eine Stange metallischen Zinks schlägt das Gold aus seinen Auflösungen metallisch als einen braunen voluminösen Ueberzug nieder.

Die Goldverbindungen zersetzen sich beim Glühen, und werden dadurch reducirt.

Die neutrale Goldauflösung röthet das Lackmuspapier.

Die Goldauflösungen werden durch ihr Verhalten gegen Auflösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul, von Oxalsäure und von Zinnchlorür leicht erkannt.

Durch die Gegenwart organischer Substanzen wird das Gold reducirt, und aus seinen Auflösungen metallisch abgeschieden. Die Reduction des Goldes geschieht durch einige organische Substanzen schneller als durch andere. — Hat man Goldchlorid in wäfsrigem Alkohol aufgelöst, letzteren dann durch Erwärmung verjagt, so wird in der rückständigen wäfsrigen Auflösung durch eine Auflösung von Quecksilbercyanid ein gelber Niederschlag hervorgebracht.

33. Zinnoxyde.

a. Zinnoxydul.

In seinem reinen Zustande ist das Zinnoxydul ein schwarzgraues Pulver, das beim Zutritt der Luft durch glühende Körper entzündet wird und sich in Zinnoxyd verwandelt. Das Hydrat des Oxyduls ist weifs und in

Säuren leichter auflöslich, als das beim Ausschlufs der Luft geglühte Oxydul. Das dem Oxydul entsprechende Zinnchlorür läfst sich nicht, ohne eine Zersetzung zu erleiden, im Wasser auflösen. Es bildet damit eine milchichte Flüssigkeit, indem eine unlösliche Verbindung von Zinnchlorür mit Zinnoxydul sich ausscheidet.

Die Auflösungen des Zinnoxyduls in Säuren und des Zinnchlorürs in Wasser, wenn man zu denselben so viel Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt hat, dafs sie klar sind, verhalten sich gegen Reagentien folgendermaafsen:

Eine Auflösung von Kali verursacht in ihnen einen weifsen Niederschlag von Zinnoxydulhydrat, der in einem Ueberschufs des Kali's auflöslich ist. Die Auflösung wird nach einiger Zeit, aber schneller noch durch's Kochen, auf die Weise zersetzt, dafs sich Zinn metallisch als schwarzes Pulver absetzt und Zinnoxyd in Verbindung mit Kali aufgelöst bleibt.

Ammoniak bewirkt in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von Zinnoxydulhydrat, der unlöslich im Ueberschufs von Ammoniak ist.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali giebt in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von Zinnoxydulhydrat, der unlöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali verhält sich eben so.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bildet in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von Zinnoxydulhydrat, der unlöslich im Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak ist.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron verursacht in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Zinnoxydul.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Zinnoxydul hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür erzeugt

in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen gelatinösen Niederschlag von Zinneisencyanür.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt einen weifsen Niederschlag von Zinneisencyanid, der auflöslich in freier Chlorwasserstoffsäure ist.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in neutralen Zinnoxydulauflösungen einen braunen Niederschlag von Schwefelzinn im Minimum von Schwefel, der durch ein sehr grofses Uebermaafs des Fällungsmittels aufgelöst wird, vorzüglich, wenn dies von gelber Farbe ist, und also einen Ueberschufs von Schwefel enthält. Aus dieser Auflösung fällt überschüssig hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure einen gelben Niederschlag von Schwefelzinn im Maximum von Schwefel, gemengt mit freiem Schwefel.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in neutralen und sauren Zinnoxydulauflösungen einen dunkelbraunen Niederschlag von Schwefelzinn im Minimum von Schwefel hervor.

Eine Stange metallischen Zinks schlägt das Zinn aus den Zinnoxydulauflösungen metallisch als weifsgraue Blättchen nieder.

Eine Auflösung von Jodkalium erzeugt in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen, käsigten Niederschlag, der einen Stich in's Gelbliche hat, und nach kurzer Zeit, bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit und einem richtigen Verhältnifs des hinzugefügten Jodkaliums und des aufgelösten Zinnoxydulsalzes, zum Theil zinnoberroth wird und aus Zinnjodür besteht. Hat man das Ganze erhitzt, so setzt sich durch's Erhitzen das Zinnjodür in rothen Nadeln ab. In einer grofsen Menge von überschüssig zugesetztem Jodkalium ist der Niederschlag eben so wie in Chlorwasserstoffsäure auflöslich.

Die Zinnoxydulsalze werden durch's Glühen beim Zutritt der Luft zersetzt; die Auflösungen derselben röthen das Lackmuspapier.

Die im Wasser unlöslichen Salze des Zinnoxyduls

lösen sich fast alle, wenigstens wenn sie nicht vorher geglüht worden sind, in Chlorwasserstoffsäure auf. In dieser Auflösung überzeugt man sich von der Gegenwart des Zinnoxyduls entweder durch Schwefelwasserstoffwasser, oder durch eine Goldauflösung.

Durch das Löthrohr kann man in den Zinnoxydulsalzen das Zinn reduciren, wenn man sie mit Soda mengt und in der innern Flamme auf Kohle erhitzt. Das reducirte Zinnkorn kann dadurch erkannt werden, dafs es sich durch den Hammer ausplatten läfst, und, wenn es zu einer grünen Perle von Phosphorsalz, die Kupferoxyd aufgelöst enthält, gesetzt wird, dieselbe in der äufseren Flamme undurchsichtig braunroth durch das entstandene Kupferoxydul färbt. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 97.)

Die Zinnoxydulauflösungen können sehr leicht durch ihr Verhalten gegen Goldauflösung erkannt werden (siehe S. 152.).

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen kann bisweilen die Fällung des Zinnoxyduls durch Alkalien verhindern.

---

b. Zinnoxyd.

In seinem reinen Zustande hat das Zinnoxyd, wenn es geglüht worden ist, eine weifse oder gelbliche Farbe; das in der Natur vorkommende Zinnoxyd (Zinnstein) ist gewöhnlich durch unwesentliche Beimengungen dunkler gefärbt. Durch Glühen wird es in Säuren ganz unauflöslich, und läfst sich nur dann wieder darin auflösen, wenn man es vorher mit kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron schmilzt. Es ist im reinen Zustande bei nicht gar zu starken Hitzgraden nicht schmelzbar, schmilzt aber leicht mit basischen Substanzen zu einem Email. — Das Hydrat, das durch Behandlung des Zinnes mit Salpetersäure erhalten wird, ist weifs, und in fast allen Säu-

ren, wenn auch nicht ganz unlöslich, doch wenigstens sehr wenig in denselben löslich; das Zinnoxydhydrat, welches durch Fällung einer Auflösung von Zinnchlorid und Ammoniak erhalten worden ist, ist hingegen in Säuren auflöslich. Die Auflösungen verhalten sich gegen Reagentien folgendermaafsen.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen der Zinnoxydsalze einen weifsen Niederschlag von Zinnoxydhydrat hervor, der in einem Ueberschusse des Fällungsmittels auflöslich ist.

Ammoniak bewirkt in Auflösungen von Zinnoxydsalzen einen weifsen Niederschlag von Zinnoxydhydrat, der in einem grofsen Ueberschusse von Ammoniak vollständig auflöslich ist.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in den neutralen Zinnoxydsalzauflösungen, unter Entweichung von Kohlensäuregas, einen weifsen Niederschlag von Zinnoxydhydrat hervor, der in einem Ueberschufs von einfach kohlensaurem Kali vollständig auflöslich ist. Durch längeres Stehen indessen bildet sich in dieser Auflösung wiederum ein weifser Niederschlag.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali giebt, unter Entweichung von Kohlensäuregas, einen weifsen Niederschlag von Zinnoxydhydrat, der sich in einem Uebermaafs des Fällungsmittels nicht auflöst.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bildet in Zinnoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Zinnoxyd.

Eine Auflösung von Oxalsäure erzeugt in Auflösungen von Zinnoxydsalzen keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür verursacht in Auflösungen von Zinnoxydsalzen sogleich keinen Niederschlag. Nach einiger Zeit erscheint eine weifse Trübung, und nach längerem Stehen erstarrt die ganze

Flüssigkeit zu einer dicken, steifen, gelblichen Gallerte, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist. In verdünnteren Auflösungen von Zinnoxydsalzen wird durch eine Auflösung von Kaliumeisencyanür erst nach weit längerer Zeit eine Gallerte gebildet.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in Auflösungen von Zinnoxydsalzen keinen Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak giebt in neutralen Zinnoxydauflösungen einen gelben Niederschlag von Schwefelzinn im Maximum von Schwefel, der in einem Ueberschusse des hinzugesetzten Fällungsmittels sich vollständig auflöst.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in verdünnten neutralen oder sauren Zinnoxydauflösungen sogleich keine Fällung. Nach einiger Zeit erscheint ein gelber Niederschlag von Schwefelzinn im Maximum von Schwefel, dessen Menge sich durch längeres Stehen vermehrt. Dieser gelbe Niederschlag entsteht schneller, wenn eine Zinnoxydauflösung mit Schwefelwasserstoffwasser gekocht wird.

Eine Stange metallischen Zinks fällt aus Auflösungen von Zinnoxydsalzen, unter Wasserstoffgasentwickelung, einen weifsen gelatinösen Niederschlag, der Zinnoxyd ist.

Eine Auflösung von Jodkalium bringt keinen Niederschlag in Zinnoxydauflösungen hervor.

Die Zinnoxydsalze werden durch Glühen zersetzt; ihre Auflösungen röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Verbindungen des Zinnoxyds sind in Chlorwasserstoffsäure gewöhnlich nur dann löslich, wenn sie nicht vorher geglüht worden sind. In dieser Auflösung erkennt man die Gegenwart des Zinnoxyds am besten an dem gelben Niederschlage, der in derselben durch Schwefelwasserstoffgas entsteht, und der in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich ist. Wenn

die Zinnoxydverbindung geglüht, und dadurch in Chlorwasserstoffsäure unlöslich geworden ist, so schmilzt man sie in einem Platintiegel mit dem doppelten oder dreifachen Gewichte von trocknem kohlensauren Kali oder Natron, und löst die geschmolzene Masse in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf; in dieser Auflösung findet man dann die Gegenwart des Zinnoxyds auf die eben angeführte Weise. — Es versteht sich übrigens, dafs dies nur angeht, wenn mit dem Zinnoxyd eine Säure verbunden ist, die durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt wird. — Leichter ist indessen, in diesen unlöslichen Zinnoxydverbindungen die Gegenwart des Zinnoxyds durch's Löthrohr zu finden.

Durch das Löthrohr kann aus den Zinnoxydsalzen das Zinn eben so reducirt werden, wie aus den Zinnoxydulsalzen.

Die Zinnoxydauflösungen können leicht durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser und gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak erkannt werden. Von den arseniksauren Salzen werden die Zinnoxydverbindungen durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr am besten unterschieden.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen kann manchmal die Fällung des Zinnoxyds durch Alkalien verhindern.

34. Antimonoxyd.

In seinem reinen Zustande ist das Antimonoxyd weifs; es schmilzt bei nicht sehr starker Hitze zu einer gelben Masse, die beim Erkalten grauweifs und krystallinisch ist. Wenn es beim Ausschlufs der Luft erhitzt wird, kann es vollständig verflüchtigt und in glänzenden Krystallnadeln sublimirt erhalten werden. Erhitzt man es beim Zutritt der Luft, so stöfst es einen weifsen Rauch aus, und verwandelt sich zum Theil in antimonichte Säure.

Durch Erhitzen mit Kohle kann man es leicht zu metallischem Antimon reduciren. Wenn es mit Schwefelantimon geschmolzen wird, verbindet es sich leicht mit demselben zu einem rothen Glase. In Salpetersäure ist es unlöslich; in Chlorwasserstoffsäure löst es sich auf, doch wird die Auflösung milchicht, wenn man sie mit Wasser versetzt, indem sich dadurch eine Verbindung von Antimonoxyd mit Antimonchlorür ausscheidet. Setzt man so viel verdünnte Säure zu der milchichten Flüssigkeit hinzu, dafs sie klar erscheint, so geben die Reagentien folgende Erscheinungen damit:

Eine Auflösung von Kali giebt einen weifsen Niederschlag von Antimonoxyd, der nicht auflöslich im Ueberschufs des Kali's ist.

Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali gleichfalls.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali gleichfalls.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bildet einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Antimonoxyd.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt darin einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Antimonoxyd hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt einen weifsen Niederschlag, der in Chlorwasserstoffsäure unauflöslich ist, und daher nicht durch den Wassergehalt des Fällungsmittels hervorgebracht sein kann.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt keinen Niederschlag; nach längerer Zeit entsteht eine geringe Trübung, die durch hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure verschwindet.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bildet einen

ro-

rothen Niederschlag von Schwefelantimon im Minimum von Schwefel, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels sich vollständig wieder auflöst.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in sauren und neutralen Antimonoxydauflösungen einen rothen Niederschlag von Schwefelantimon im Minimum von Schwefel hervor. Ist die Antimonoxydauflösung neutral, so wird sie durch das Schwefelwasserstoffgas zuerst roth gefärbt, ohne einen Niederschlag zu geben, doch bildet sich dieser sogleich, wenn man zu der Auflösung Chlorwasserstoffsäure setzt, oder sie nur erhitzt.

Eine Stange metallischen Zinks fällt das Antimon aus seinen Auflösungen metallisch als ein schwarzes Pulver.

Die Antimonoxydsalze können nicht beim Zutritt der Luft, ohne sich zu zersetzen oder zu verflüchtigen, geglüht werden; die Auflösungen derselben, die immer sauer sind, röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Antimonoxydverbindungen können fast alle durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden. In dieser Auflösung wird durch Schwefelwasserstoffgas die Gegenwart des Antimonoxyds am besten erkannt. In der vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit findet man dann die Säure, an welche das Antimonoxyd gebunden war; auch ist in derselben, wenn die unlösliche Verbindung aus Antimonoxyd und einer Base bestanden hat, diese in derselben als Chlorverbindung enthalten.

Die Antimonoxydsalze werden durch die innere Flamme des Löthrohrs mit Soda zu Metall reducirt, das, wenn es geschmolzen ist, lange, ohne dafs es von Neuem erhitzt wird, einen aufsteigenden dicken weifsen Rauch entwickelt. Hört dieser auf, so umgiebt sich die übrig gebliebene Metallkugel mit einem Netzwerk von

Krystallen, welches aus Antimonoxyd besteht. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 81.)

Antimonoxydauflösungen werden am leichtesten durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelwasserstoff-Ammoniak erkannt.

Wenn die Auflösung des Antimonoxyds nicht flüchtige organische Substanzen enthält, so wird sie sehr oft durch Verdünnung mit Wasser nicht milchicht; aus diesem Grunde löst sich auch Brechweinstein vollkommen in Wasser auf. In einer solchen Auflösung wird indessen, wenn sie sauer ist, durch Schwefelwasserstoffgas rothes Schwefelantimon gefällt, wodurch sich leicht die Gegenwart des Antimonoxyds zu erkennen giebt.

Von den höchsten Oxydationsstufen des Antimons, der antimonichten Säure und der Antimonsäure, wird später unten bei den Säuren geredet werden.

35. Molybdänoxyde.

a. Molybdänoxydul.

Das Molybdänoxydul ist, wenn man es aus einer Auflösung eines molybdänsauren Alkali's, die durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht und mit Zink behandelt worden ist, vermittelst eines Ueberschusses von Ammoniak gefällt hat, als Hydrat schwarz. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich in Molybdänsäure. Von Chlorwasserstoffsäure wird es leicht aufgelöst; die Auflösung hat eine sehr dunkele schwarze Farbe, und ist bei stärkerer Verdünnung braun. Gegen Reagentien verhält sich diese Auflösung wie folgt:

Eine Auflösung von Kali bildet in derselben einen braunschwarzen Niederschlag von Molybdänoxydulhydrat, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in derselben einen braunschwarzen Niederschlag von Molybdänoxydulhydrat hervor, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ein wenig auflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali verhält sich eben so.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bringt ebenfalls in der Molybdänoxydulauflösung einen braunschwarzen Niederschlag von Molybdänoxydulhydrat hervor, der sich aber in einem Ueberschufs des Fällungsmittels wieder vollständig auflöst.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in der Molybdänoxydulauflösung eine braunschwarze Fällung von phosphorsaurem Molybdänoxydul.

Eine Auflösung von Oxalsäure giebt keinen Niederschlag in der Molybdänoxydulauflösung.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür und von Kaliumeisencyanid bringen röthlichbraune Niederschläge in der Molybdänoxydulauflösung hervor.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in der mit Ammoniak gesättigten Molybdänoxydulauflösung einen gelbbraunen Niederschlag von Schwefelmolybdän, der sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels vollständig auflöst, wenn die Auflösung des Molybdänoxyduls frei von Zinkoxyd gewesen ist.

Durch Schwefelwasserstoffwasser, oder einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, wird in den Molybdänoxydulauflösungen anfangs keine Fällung bewirkt, später aber entsteht dadurch ein braunschwarzer Niederschlag von Schwefelmolybdän.

Die Verbindungen des Molybdänoxyduls mit solchen Säuren, die im freien Zustande leicht flüchtig sind, zersetzen sich beim Glühen an der Luft, und das Oxydul verwandelt sich dabei in Molybdänsäure.

Durch das Löthrohr kann das Molybdänoxydul daran

erkannt werden, dafs es dem Phosphorsalz, wenn es auf Platindraht damit geschmolzen wird, in der innern Flamme eine schöne grüne Farbe ertheilt, die besonders nach dem Erkalten gut gesehen werden kann. In der äufsern Flamme geschieht die Färbung schwächer, und ist nach dem Erkalten weniger zu sehen. In Borax löst sich das Molybdänoxydul in der innern Flamme des Löthrohrs nicht mit grüner, sondern mit braunrother Farbe auf. Behandelt man das Molybdänoxydul auf Kohle mit Soda vor dem Löthrohr, so wird es zu metallischem Molybdän reducirt, das durch Abschlämmen der Kohle als ein graues Metallpulver erhalten werden kann. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 77.)

Die Verbindungen des Molybdänoxyduls können vorzüglich durch das Verhalten vor dem Löthrohr von andern Substanzen unterschieden werden. Von Kupferverbindungen unterscheiden sie sich vor dem Löthrohr dadurch, dafs sie dem Phosphorsalze nach einem Zusatze von Zinn keine braune Farbe mittheilen; von Eisenverbindungen dadurch, dafs sie in der äufsern Flamme des Löthrohrs dem Phosphorsalze keine braunrothe Farbe geben, und von den Uranoxyden dadurch, dafs diese dem Borax in der äufsern Flamme eine deutlich gelbe Farbe mittheilen. Uebrigens können bei Untersuchungen auf nassem Wege die Auflösungen der Molybdänoxydulverbindungen schon an ihrer dunklen Farbe erkannt werden, hinsichtlich welcher sie Aehnlichkeit mit denen des Manganoxyds haben; ganz besonders aber erkennt man sie an dem Niederschlage, der in ihnen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt wird, und der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflöst, wodurch die Molybdänoxydulverbindungen sich von den übrigen, ihnen in mancher Hinsicht ähnlichen Verbindungen unterscheiden.

---

b. Molybdänoxyd.

Dieses Oxyd des Molybdäns erhält man auf trocknem Wege, wenn man ein molybdänsaures Alkali mit Chlorwasserstoff-Ammoniak erhitzt, und die geglühte Masse mit Wasser behandelt; es ist braunschwarz und in Säuren unauflöslich. Das Hydrat des Oxyds ist braun, voluminös, und löst sich in Säuren mit bräunlicher Farbe auf. Auch im blofsen Wasser ist das Hydrat etwas auflöslich; diese Auflösung hat eine bräunliche Farbe und röthet schwach das Lackmuspapier; doch wird das Hydrat schon aus derselben gefällt, wenn man ein Salz, z. B. Chlorwasserstoff-Ammoniak, in der Flüssigkeit auflöst. Wenn das Molybdänoxydhydrat im feuchten Zustande lange der Luft ausgesetzt wird, so absorbirt es Sauerstoffgas und färbt sich auf der Oberfläche grün oder blau; und wenn es dann mit Wasser übergossen wird, so färbt es dieses grün. — Das dem Oxyde entsprechende Molybdänchlorid erhält man, wenn Molybdänmetall in Chlorgas erhitzt wird; es ist im trocknen Zustande metallischglänzend, hat eine schwarze Farbe, schmilzt bei gelinder Hitze, und verflüchtigt sich als ein dunkelrothes Gas. In Wasser ist das Molybdänchlorid auflöslich. Die concentrirte Auflösung desselben in Wasser hat eine schwarze Farbe, und wird durch Verdünnung mit mehr Wasser grün, braun und endlich gelb. Enthält indessen das Chlorid etwas Superchlorid, was der Fall ist, wenn das mit Chlorgas behandelte Molybdänmetall etwas Oxyd enthielt, so löst es sich mit schöner blauer Farbe in Wasser auf.

Die Auflösung des Molybdänoxyds in Säuren verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von Kali bringt in derselben einen schwarzbraunen, voluminösen Niederschlag von Molybdänoxydhydrat hervor, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich ist.

Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali giebt in der Molybdänoxydauflösung einen hellbraunen Niederschlag von Molybdänoxydhydrat, der auflöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bringt in der Molybdänoxydauflösung einen hellbraunen Niederschlag hervor, der sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöst.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt einen weifsbräunlichen Niederschlag von phosphorsaurem Molybdänoxyd.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt keine Veränderung in der Molybdänoxydauflösung.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür, so wie auch von Kaliumeisencyanid, geben braune Niederschläge in Molybdänoxydauflösungen.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt einen gelbbraunen Niederschlag von Schwefelmolybdän in der mit Ammoniak gesättigten Molybdänoxydauflösung hervor, der sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöst, und aus dieser Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure mit gelbbrauner Farbe gefällt wird.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt zuerst keine Fällung, später aber entsteht dadurch ein brauner Niederschlag von Schwefelmolybdän.

Durch das Löthrohr läfst sich das Molybdänoxyd auf dieselbe Weise wie das Molybdänoxydul entdecken.

Die Molybdänoxydverbindungen lassen sich von andern, ihnen ähnlichen, Verbindungen auf dieselbe Weise unterscheiden, wie die des Molybdänoxyduls davon unterschieden werden. Mit den Molybdänoxydulverbindungen haben sie aber viele Aehnlichkeit, da sich beide ge-

gen die meisten Reagentien fast ganz gleich verhalten. Durch die gröfsere Löslichkeit des Molybdänoxyds in einem Uebermaafs einer Auflösung von kohlensaurem Kali kann dies noch am besten vom Molybdänoxydul unterschieden werden.

Von dem höchsten Oxyde des Molybdäns, der Molybdänsäure, und deren blauen Verbindungen mit dem Molybdänoxyde, wird bei den Säuren die Rede sein.

36. Wolframoxyd.

Das Oxyd des Wolframs wird auf trocknem Wege erhalten, wenn man wolframsaure Alkalien mit Chlorwasserstoff-Ammoniak erhitzt, und die geglühte Masse mit Wasser behandelt. Es hat eine schwarze Farbe; bisweilen ist es gelblich, doch ist es dann gewöhnlich mit Alkali verbunden. Beim starken Glühen an der Luft oxydirt es sich zu Wolframsäure. Es löst sich in Säuren nicht auf, und scheint überhaupt sich nicht damit zu verbinden.

Durch das Löthrohr läfst sich das Wolframoxyd daran erkennen, dafs es dem Phosphorsalz in der innern Flamme eine schöne blaue Farbe mittheilt; in der äufsern Flamme verschwindet diese Farbe der Perle meistentheils, vorzüglich, wenn dieselbe auf Platindraht geschmolzen wird. Enthält das Wolframoxyd Eisen, so bekömmt die Perle in der innern Flamme eine blutrothe Farbe. Borax erhält durch Wolframoxyd in der innern Flamme keine blaue Farbe, sondern wird nur gelb oder roth. Behandelt man das Wolframoxyd mit wenig Soda auf Kohle in der innern Flamme des Löthrohrs, so erhält man nach dem Abschlämmen der Kohle ein graues Pulver von metallischem Wolfram; nimmt man mehr Soda, so erhält man oft gelbes metallisch-glänzendes Wolframoxyd-Natron. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 79.)

Von dem höchsten Oxyde des Wolframs, der Wolframsäure, wird später geredet werden.

37. Vanadinoxyde.

Das hier angeführte Verhalten der Vanadinoxyde gegen Reagentien ist aus Berzelius Abhandlung über das Vanadin (Poggendorff's Annal., Bd. XXII. S. 1.) entnommen worden.

a. Vanadinsuboxyd.

Das Vanadinsuboxyd ist, wenn es durch Reduction der Vanadinsäure in der Glühhitze vermittelst Wasserstoffgas erhalten wird, schwarz und halb metallisch-glänzend. Es ist unschmelzbar; beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich, verbrennt wie Zunder, und verwandelt sich in schwarzes Oxyd. Der Luft ausgesetzt, fängt es nach einiger Zeit an sich zu oxydiren; legt man es dann in Wasser, so sieht man, wie sich das Wasser grün davon färbt, und dies geschieht um so rascher, je niedriger die Temperatur war, bei welcher das Suboxyd reducirt worden ist. Von Säuren und Alkalien wird das Suboxyd nicht aufgelöst; läfst man es indessen kurze Zeit darin liegen, so entstehen Verbindungen von Vanadinoxyd mit der Säure oder dem Alkali aus demselben Grunde, wie sich das Wasser färbt. Die Säuren lösen das Suboxyd nicht einmal im Kochen auf, die Salpetersäure ausgenommen, von welcher es mit blauer Farbe und unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas aufgelöst wird.

---

b. Vanadinoxyd (vanadinichte Säure).

Auf trocknem Wege dargestellt, ist es schwarz, erdig und nicht schmelzbar bei einer Temperatur, die vom Glase ausgehalten wird. — Das Hydrat des Oxyds ist eine grauweifse, leichte, sich schwer im Wasser absetzende Masse. Hat man beim Trocknen derselben den Zutritt der Luft vermieden, so behält es nach dem Trocknen seine grau-

weifse Farbe; ist dies aber nicht der Fall, so erhält es einen schwachen Stich in's Blaue. Dies findet auch statt, wenn das trockne Oxyd in lufthaltigen Gefäfsen aufbewahrt wird. Das Hydrat, wenn es durch Fällung der Auflösung seiner Salze vermittelst einer Auflösung von kohlensaurem Natron erhalten worden ist, enthält stets etwas Kohlensäure, jedoch nur Spuren, welche unwesentlich zu sein scheinen.

Das Vanadinoxyd verbindet sich sowohl mit Säuren, als auch mit Basen. Mit Säuren bildet das Oxyd Vanadinoxydsalze. Das Hydrat des Oxyds wird leichter von den Säuren aufgelöst, als das geglühte Oxyd, welches nur langsam, aber vollständig aufgelöst wird. Enthält das geglühte Oxyd etwas vanadinsaures Vanadinoxyd, so wird es von Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Chlor aufgelöst.

Die Auflösung der Vanadinoxydsalze im Wasser ist schön blau, aber nicht sehr dunkel, sondern nur mittelblau. Auch die Auflösung des dem Oxyde entsprechenden Vanadinchlorürs ist blau, zuweilen jedoch auch braun. Die Auflösungen mehrerer Vanadinoxydsalze werden grün, wenn sie der Luft ausgesetzt werden. Sie schmecken süfslich zusammenziehend, vollkommen wie die Auflösungen der Eisenoxydulsalze.

In den Auflösungen der Vanadinoxydsalze bringen Auflösungen der feuerbeständigen Alkalien, sowohl reine, als auch einfach kohlensaure, einen grauweifsen Niederschlag von Vanadinoxydhydrat hervor, der von einem Ueberschufs des Alkali's aufgelöst wird; die Auflösung hat eine braune Farbe. Durch einen noch gröfseren Ueberschufs des Alkali's entsteht ein brauner Niederschlag von vanadinichtsaurem Kali, das wohl im reinen Wasser eine braune Auflösung bildet, in einem alkalischen Wasser hingegen schwerlöslich ist.

Die Auflösungen der zweifach kohlensauren Alkalien bringen ebenfalls einen grauen Niederschlag

von Vanadinoxydhydrat in den Vanadinoxydauflösungen hervor, der in einem Ueberschufs des Alkali's löslich ist. Die Farbe der Auflösung ist blafsblau.

Ammoniak im Ueberschufs bringt ebenfalls einen braunen Niederschlag hervor, der mit reinem Wasser zwar eine braune Auflösung bildet, aber vollkommen unlöslich ist, wenn dasselbe Ammoniak enthält, weshalb dann die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür giebt mit den Auflösungen der Vanadinoxydsalze einen gelben Niederschlag von Vanadineisencyanür, der unlöslich in Säuren ist und an der Luft grün wird.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid fällt in den Auflösungen der Vanadinoxydsalze eine gallertartige grüne Masse von Vanadineisencyanid.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in den Auflösungen der neutralen Vanadinoxydsalze einen schwarzbraunen Niederschlag von Schwefelvanadin hervor, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist; die Auflösung hat eine tiefe Purpurfarbe.

Schwefelwasserstoffgas bewirkt in den neutralen und sauren Vanadinoxydauflösungen keinen Niederschlag.

Galläpfelaufgufs ertheilt den Auflösungen der Vanadinoxydsalze eine so dunkelblaue Farbe, dafs dieselben wie Dinte aussehen. Wenn man die Flüssigkeit ruhig stehen läfst, so senkt sich ein voluminöser schwarzer Niederschlag von gerbstoffsaurem Vanadinoxyd in einer durchscheinenden, etwas bläulichen Flüssigkeit nieder.

Die Vanadinoxydsalze in fester Gestalt sind dunkelblau, einige indessen hellblau. Die meisten derselben sind im Wasser löslich. Die basischen und wasserfreien Salze sind braun, lösen sich aber im Wasser mit blauer Farbe.

Das Verhalten des Vanadinoxyds vor dem Löthrohr, welches dem der Vanadinsäure ähnlich ist, wird weiter unten bei dieser angegeben werden.

Wie sich die Verbindungen des Vanadinoxyds von andern Substanzen unterscheiden, wird weiter unten bei der Vanadinsäure gezeigt werden.

38. Chromoxyd.

Das Chromoxyd ist als Hydrat grünlichgrau, wenn es stärker getrocknet worden ist, grün. Es löst sich in Säuren leicht auf, und die Auflösung hat, selbst wenn sie verdünnt ist, eine dunkle smaragdgrüne Farbe; beim durchscheinenden Kerzenlicht indessen erscheint die Farbe der Auflösung violett. Durch's Erhitzen verliert das Hydrat seinen Wassergehalt. Wenn es anfängt zu glühen, zeigt sich eine starke Feuererscheinung. Die Farbe des Oxyds ist dunkelgrün; nach dem Glühen ist es in Säuren unauflöslich, aufser in Schwefelsäure, von welcher es beim Erhitzen aufgelöst wird.

Die Auflösungen des Chromoxyds in Säuren, und die der Chromoxydsalze in Wasser verhalten sich gegen die Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von Kali bringt in ihnen, wenn sie in geringer Menge hinzugesetzt wird, einen hellgrünen Niederschlag von Chromoxydhydrat hervor, der sich mit Leichtigkeit in der Kälte in einem Ueberschufs des Fällungsmittels vollkommen auflöst. Die Farbe der Auflösung ist dann grün, gewöhnlich eben so, wie die der Chromoxydauflösung vor dem Zusatze des Kali's. Wird diese Auflösung gekocht, so schlägt sich das aufgelöste Chromoxyd mit grüner Farbe vollständig nieder, und die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist wasserhell. Auch beim Kerzenlicht ist die Farbe dieses Niederschlags grün.

Ammoniak giebt in den Chromoxydauflösungen einen graublauen Niederschlag von Chromoxydhydrat, der einen Stich in's Violette hat. Beim Kerzenlicht sieht dieser Niederschlag ganz violett aus. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist röthlich gefärbt, und

enthält noch eine Spur von Chromoxyd aufgelöst, das durch längere Digestion, oder auch durch's Erhitzen bis zum Kochen, gefällt werden kann.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in der Chromoxydauflösung einen hellgrünen Niederschlag von Chromoxydhydrat, welches indessen etwas Kohlensäure enthält. Er wird durch längeres Stehen fast blau, und sieht beim Kerzenlicht violett aus. Durch einen Ueberschufs des Fällungsmittels wird aber sehr viel vom Niederschlage wieder aufgelöst, so dafs dann die über demselben stehende Flüssigkeit grün ist und später bläulich erscheint. In einem sehr grofsen Ueberschusse des Fällungsmittels löst sich das gefällte Oxyd vollständig auf. Aus dieser Auflösung wird durch Kochen nichts gefällt.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali fällt aus der Chromoxydauflösung einen hellgrünen Niederschlag, der eine ähnliche Zusammensetzung hat, wie der, welcher durch eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali erhalten wird. Die über demselben stehende Flüssigkeit ist grünlich gefärbt. Durch Stehen wird der Niederschlag und die über ihm stehende Flüssigkeit bläulich. Beim Kerzenlicht sieht der Niederschlag violett aus.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in der neutralen Chromoxydauflösung einen hellgrünen Niederschlag von phosphorsaurem Chromoxyd hervor.

Auflösungen von Oxalsäure, so wie von Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid, bewirken keine Fällung in Chromoxydauflösungen.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali färbt eine saure Chromoxydauflösung dunkel braungelb; beim Zusatz von Ammoniak entsteht dann ein braungelber Niederschlag von chromsaurem Chromoxyd, während die über demselben stehende Flüssigkeit braungelb gefärbt bleibt. In einer neutralen Chromoxydauflösung entsteht durch

Zusatz einer Auflösung von chromsaurem Kali sogleich ein gelber Niederschlag von chromsaurem Chromoxyd, und die über demselben stehende Flüssigkeit ist braungelb gefärbt.

Eine Auflösung von Jodkalium giebt in einer neutralen Chromoxydauflösung einen weifslich-grünen Niederschlag von Chromjodür, der in Chlorwasserstoffsäure löslich ist.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in einer neutralen Chromoxydauflösung einen grünlichen Niederschlag von Chromoxyd hervor, welcher etwas Schwefelchrom enthalten kann.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in sauren und neutralen Chromoxydauflösungen keine Fällung.

Die neutralen auflöslichen Salze des Chromoxyds röthen das Lackmuspapier. Die in Wasser auflöslichen Salze des Chromoxyds werden durch's Glühen zersetzt.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Chromoxyds lösen sich meistentheils im ungeglühten Zustande in Säuren auf. Die Auflösungen dieser Verbindungen verhalten sich oft wie saure Auflösungen des reinen Chromoxyds, und man kann daher in ihnen die Säure, mit welcher das Chromoxyd die im Wasser unlöslichen Verbindungen bildete, oft leicht übersehen. Von der Gegenwart des Chromoxyds in diesen Verbindungen kann man sich indessen durch's Löthrohr bald überzeugen.

Vor dem Löthrohr erkennt man das Chromoxyd und dessen Verbindungen sehr leicht an der schönen smaragdgrünen Farbe, welche dadurch den Flüssen mitgetheilt wird. Die Farbe der Flüsse ist in der innern und äufsern Flamme, wenigstens beim Phosphorsalz, gleich grün; hierdurch unterscheidet sich das Chromoxyd vor dem Löthrohre von dem Kupferoxyd. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 80.)

Die meisten Verbindungen des Chromoxyds lassen sich im trocknen Zustande von den meisten der Substanzen, von denen im Vorhergehenden die Rede gewesen ist, schon in den kleinsten Mengen durch das Löthrohr unterscheiden. In ihren Auflösungen erkennt man sie an der grünen Farbe derselben; sie unterscheiden sich noch von den grünen Auflösungen anderer Substanzen dadurch, dafs Schwefelwasserstoffwasser darin keinen Niederschlag und überhaupt keine Veränderung hervorbringt. Mit dem Uranoxydul hat das Chromoxydul, sowohl in seinen Auflösungen, als auch in seinem Verhalten vor dem Löthrohr, viel Aehnlichkeit. Die Uranoxydulauflösung wird aber durch Oxydation mit Salpetersäure gelb, und enthält dann Uranoxyd; ferner unterscheidet sie sich von einer Chromoxydauflösung durch ihr Verhalten gegen Auflösungen von Oxalsäure, Kaliumeisencyanür und Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

Die Gegenwart nicht flüchtiger organischer Substanzen verhindert die Fällung des Chromoxyds aus seinen Auflösungen durch Alkalien.

Von der höchsten Oxydationsstufe des Chroms, der Chromsäure, wird bei den Säuren die Rede sein.

39. Telluroxyd.

Im reinen Zustande hat das Telluroxyd eine weifse Farbe; es schmilzt bei nicht sehr starker Hitze zu einer Masse, die heifs gelb aussieht, aber nach dem Erkalten weifs ist, und die sich bei stärkerer Hitze vollständig als weifser Rauch verflüchtigt, ohne ein krystallinisches Sublimat zu geben. Das Telluroxyd ist erst bei einer stärkern Hitze flüchtig, als das ihm in einiger Hinsicht ähnliche Antimonoxyd. Durch Kohle wird das Telluroxyd leicht reducirt.

In Salpetersäure löst sich das Telluroxyd schwer auf;

beim Erhitzen wird davon mehr aufgelöst als in der Kälte, doch scheidet sich dies beim Erkalten gröfstentheils wieder aus. In Chlorwasserstoffsäure löst sich das Telluroxyd leicht auf; die gesättigte Auflösung wird durch Verdünnung mit Wasser milchicht, ganz ähnlich der Auflösung von Antimonoxyd in Chlorwasserstoffsäure. Beim Zusatze von Chlorwasserstoffsäure löst sich der durch Wasser ausgeschiedene weifse, käsichte Niederschlag wieder auf. Die salpetersaure Auflösung des Telluroxyds wird beim Vermischen mit Wasser nicht milchicht. Die klare Auflösung des Telluroxyds in Chlorwasserstoffsäure, so wie die salpetersaure Auflösung des Telluroxyds, verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von Kali bringt in derselben einen starken weifsen Niederschlag von Telluroxyd hervor, der sich in einem Uebermaafs des Fällungsmittels vollständig wieder auflöst.

Ammoniak, so wie Auflösungen von einfach und zweifach kohlensaurem Kali und von kohlensaurem Ammoniak, verhalten sich gegen die Telluroxydauflösung eben so wie eine Auflösung von reinem Kali. Die mit kohlensaurem Kali im Uebermaafs behandelte Telluroxydauflösung wird durch längeres Stehen bisweilen grünlich, doch verschwindet diese Farbe beim Erhitzen, kömmt aber nach dem Erkalten wieder.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt selbst in der etwas sauren Auflösung des Telluroxyds in Chlorwasserstoffsäure einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Telluroxyd hervor.

Eine Auflösung von Oxalsäure giebt darin keinen Niederschlag.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür und von Kaliumeisencyanid bewirken keine Fällung in der Telluroxydauflösung.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in einer mit Alkali gesättigten Telluroxydauflösung einen brau-

nen Niederschlag von Schwefeltellur hervor, der in gröfserer Menge fast schwarz erscheint; er löst sich mit grofser Leichtigkeit in einem Uebermaafse des Fällungsmittels wieder auf.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in einer sauren Telluroxydauflösung sogleich einen braunen Niederschlag von Schwefeltellur hervor, der hinsichtlich der Farbe Aehnlichkeit hat mit dem, der in Zinnoxydulauflösungen durch Schwefelwasserstoffgas bewirkt wird.

Eine Auflösung von schweflichter Säure oder von einem schweflichtsauren Alkali bringt in der sauren Telluroxydauflösung einen schwarzen Niederschlag von metallischem Tellur hervor.

Eine Stange metallischen Zinks schlägt das Tellur aus seinen Auflösungen metallisch als eine schwarze voluminöse Masse nieder.

Die meisten der Telluroxydsalze werden durch Glühen zersetzt und verflüchtigt.

Die in Wasser unlöslichen Verbindungen des Telluroxyds lösen sich meistentheils in Chlorwasserstoffsäure auf; aus dieser Auflösung kann das Telluroxyd durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, und in der vom Schwefeltellur abfiltrirten Flüssigkeit die mit dem Telluroxyd verbunden gewesene Substanz gefunden werden, wenn diese nicht auch durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird.

Durch das Löthrohr erkennt man das Telluroxyd dadurch, dafs es in der innern Flamme auf Kohle sehr leicht reducirt wird; das reducirte Metall verflüchtigt sich sehr leicht, indem es sich wieder oxydirt, und beschlägt dann die Kohle mit einem weifsen Rauch. Um das Telluroxyd vom Antimonoxyd vor dem Löthrohr zu unterscheiden, mufs man es in einer an beiden Enden offnen Glasröhre erhitzen. Das Telluroxyd sublimirt sich dann in dem obern kältern Theil der Röhre als ein weifser Rauch,

Rauch, der da, wo man ihn erhitzt, zu Tropfen schmilzt, doch ist dies nur dann gut zu sehen, wenn die Schicht des Sublimats nicht zu dünn gewesen ist. Das Antimonoxyd sublimirt beim Erhitzen in einer offenen Glasröhre zwar auch als ein weifser Rauch, doch kann dieser durch Erhitzen von einer Stelle zur andern getrieben werden. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 96.)

Die Auflösungen des Telluroxyds können durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffgas und an dem braunen Niederschlage, der in ihnen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak entsteht, und in einem Ueberschufs des Fällungsmittels leicht auflöslich ist, sehr gut erkannt werden, da sie sich in dieser Hinsicht allenfalls nur mit den Auflösungen des Zinnoxyduls verwechseln lassen. In den Zinnoxydulauflösungen entsteht zwar durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak ebenfalls ein brauner Niederschlag, doch löst sich dieser in einem Ueberschufs des Fällungsmittels viel schwerer auf; auch unterscheiden sich noch die Auflösungen des Zinnoxyduls von denen des Telluroxyds durch ihr Verhalten gegen Ammoniak und kohlensaure Alkalien, und vorzüglich auch durch ihr Verhalten gegen eine Goldauflösung (S. 152.). — Ueberhaupt unterscheidet sich das Telluroxyd von fast allen andern Oxyden, in deren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak ein Niederschlag bewirkt wird, der sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöst, dadurch, dafs es flüchtig ist. Von dem Antimonoxyde unterscheidet es sich auf die Weise vor dem Löthrohr, wie es oben angegeben worden ist, und in seinen Auflösungen durch die verschiedene Farbe des durch Schwefelwasserstoffgas erhaltenen Niederschlages.

II. *Säuren.*

A. Sauerstoffsäuren.

1. Säuren des Schwefels.

a. Schwefelsäure.

Im reinen und wasserfreien Zustande ist die Schwefelsäure eine asbestartige zähe Masse, die sehr stark an der Luft raucht; es kann jedoch gewifs nur selten diese trockne Säure bei Untersuchungen vorkommen. Die wasserhaltige Schwefelsäure ist entweder rauchend (sächsisches Vitriolöl), und setzt dann sehr leicht bei etwas niedriger Temperatur Krystalle ab, oder sie ist, wie sie am häufigsten vorkommt, nicht rauchend (englisches Vitriolöl) und von ölartiger Consistenz. Sowohl die rauchende, als auch die nicht rauchende Schwefelsäure ist im reinen Zustande farblos, doch hat besonders erstere häufig eine bräunliche Farbe, die durch eine höchst geringe Menge organischer Stoffe entsteht. Die Schwefelsäure kocht erst bei einer weit höheren Temperatur, als das Wasser; sie zersetzt sich durch's Kochen nicht, wirkt stark zerstörend auf organische Substanzen, und zieht Wasser aus der Luft an. Wenn sie mit Wasser oder Alkohol gemischt wird, entsteht Wärme.

Mit den Basen bildet die Schwefelsäure Salze, von denen die sauren und neutralen alle in Wasser auflöslich sind, ausgenommen die Verbindungen der Schwefelsäure mit der Baryterde, Strontianerde, dem Bleioxyd und der Kalkerde, welche in Wasser theils sehr schwerlöslich, theils unlöslich sind, und auch durch überschüssige Säure nicht aufgelöst werden. Die basisch schwefelsauren Salze sind fast alle in Wasser unlöslich, aber in verdünnten Säuren lösen sie sich auf. Die neutralen schwefelsauren Salze sind in starkem Alkohol unauflöslich, ausgenommen

die Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Eisenoxyd, Chromoxyd und einigen wenigen andern Basen, die eine gröfsere Menge von Sauerstoffantheilen enthalten.

Die Gegenwart der Schwefelsäure erkennt man im freien Zustande oder in den in Wasser löslichen Salzen sehr leicht dadurch, dafs selbst in sehr verdünnten Auflösungen die Schwefelsäure beim Zusatz einer Auflösung eines Baryterdesalzes, wozu sich fast in allen Fällen Chlorbaryum am besten eignet, einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde bildet, welcher durch hinzugesetzte freie Säure, wozu man in den meisten Fällen am besten Chlorwasserstoffsäure wählt, nicht aufgelöst wird. Wenn man die Auflösung eines zu untersuchenden Salzes mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure versetzt hat, so ist noch zu bemerken, dafs dann beim Zusatz einer concentrirten Auflösung von Chlorbaryum oder von salpetersaurer Baryterde ein weifser Niederschlag von Chlorbaryum oder von salpetersaurer Baryterde entstehen kann, weil diese Salze in freien Säuren weit schwerlöslicher als im Wasser sind. Setzt man indessen Wasser hinzu, so löst sich dieser Niederschlag vollständig auf. — Da aufser der Selensäure keine andere Säure als die Schwefelsäure mit der Baryterde eine Verbindung bildet, die im Wasser und in verdünnten Säuren vollkommen unlöslich ist, so ist es sehr leicht, in Auflösungen die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes zu erkennen und von andern Säuren zu unterscheiden.

Auch die Auflösungen der Bleioxydsalze bewirken in Auflösungen von Schwefelsäure oder von schwefelsauren Salzen einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, der sich von ähnlichen weifsen Niederschlägen, die Bleioxyd enthalten, dadurch unterscheidet, dafs er sich in verdünnter Salpetersäure nicht auflöst. Sehr kleine Mengen von aufgelösten schwefelsauren

Salzen werden indessen durch Auflösungen von Bleioxydsalzen lange nicht so gut entdeckt, wie durch Auflösungen von Baryterdesalzen.

Die Auflösungen von Schwefelsäure und von schwefelsauren Salzen in Wasser, wenn man zu letztern auch eine freie Säure hinzugefügt hat, werden durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt, wenn nicht die Säure mit einer Base verbunden ist, die dadurch gefällt werden kann.

In den in Wasser unlöslichen schwefelsauren Salzen findet man, wenn sie basisch schwefelsaure Salze sind, die Gegenwart der Schwefelsäure auf die Weise, dafs man sie durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure auflöst, und zu der mit Wasser verdünnten Auflösung eine Auflösung von Chlorbaryum setzt, wodurch dann unlösliche schwefelsaure Baryterde ausgeschieden wird.

Um aber in den schwefelsauren Salzen, die in Wasser und in Säuren unlöslich oder wenigstens sehr schwerlöslich sind, wie in der schwefelsauren Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und dem schwefelsauren Bleioxyd, die Gegenwart der Schwefelsäure zu finden, mufs man diese mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron kochen; darauf übersättigt man die von dem ungelösten Rückstand abfiltrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, und setzt zu der sauren Flüssigkeit eine Auflösung von Chlorbaryum, wodurch dann ein weifser Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entsteht, wenn in der unlöslichen Verbindung Schwefelsäure enthalten war.

Durch die Hitze werden die neutralen schwefelsauren Salze, wenn die Base derselben ein Alkali, oder Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Bleioxyd oder Talkerde ist, nicht zersetzt. Die schwefelsauren Salze, welche Manganoxydul, Zinkoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Cadmiumoxyd und Kupferoxyd zur Base haben, werden erst durch eine sehr starke Hitze zersetzt, doch geschieht die Zersetzung, wenigstens bei gröfsern Mengen, oft nur unvollständig.

Die Verbindungen der Schwefelsäure mit Thonerde, Eisenoxyd, Zinnoxyd, und auch mit Eisenoxydul und Zinnoxydul werden durch Erhitzen beim Zutritt der Luft leichter zersetzt, und hinterlassen reines Oxyd; die Verbindung der Schwefelsäure mit Silberoxyd hinterläfst beim Glühen reines Metall, und die mit Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd hinterlassen keinen Rückstand.

Die Auflösungen der neutralen Verbindungen der Schwefelsäure mit den Alkalien, der Kalkerde, der Talkerde und dem Silberoxyd lassen das blaue Lackmuspapier unverändert; die Auflösungen der neutralen Verbindungen der Schwefelsäure mit den übrigen Basen röthen das Lackmuspapier.

Durch das Löthrohr entdeckt man die Schwefelsäure in den schwefelsauren Salzen, besonders, wenn sie kein eigentliches Metalloxyd enthalten, sie mögen sonst auflöslich oder unauflöslich sein, auf folgende Weise: Man setzt etwas davon zu einer klaren farbenlosen Perle, die man aus Soda und Kieselerde auf Kohle geblasen hat, und erhitzt diese durch die innere Flamme. Die Farbe der Perle wird dadurch dunkelbraun, oder hat bei kleinen Quantitäten von Schwefelsäure nach dem Erkalten eine rothe Farbe. — Man kann auch etwas von dem schwefelsauren Salze mit Soda auf Kohle in der innern Flamme zusammenschmelzen, und die geglühte Masse auf ein Silberblech legen; wenn man sie dann etwas befeuchtet, so wird das Silberblech an der Stelle, wo es mit der geglühten Masse in Berührung ist, schwarz oder dunkelgelb. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 107.)

Enthalten die schwefelsauren Salze ein Metalloxyd als Base, so findet man in ihnen die Gegenwart der Schwefelsäure durch das Löthrohr meistentheils schon dadurch, dafs sie beim Glühen auf Kohle einen Geruch nach schweflichter Säure entwickeln. Sicherer verfährt man aber, wenn man eine kleine Menge des Salzes auf

Kohle glüht, um das Krystallisationswasser zu entfernen, dann in einem kleinen Mörser pulverisirt und mit etwas Kohlenpulver mengt; das Gemenge erhitzt man darauf in einer kleinen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre durch die Löthrohrflamme, wodurch dann eine grofse Menge von schweflichter Säure entwickelt wird, die man sowohl durch den Geruch, als auch daran erkennen kann, dafs ein Streifen von befeuchtetem Fernambuckpapier, den man in den obern Theil der Glasröhre bringt, von ihr gebleicht wird.

Die Verbindungen der Schwefelsäure mit den Alkalien und Erden entwickeln, wenn sie auf diese Weise mit Kohle behandelt werden, keinen Geruch nach schweflichter Säure.

Das Verhalten der Schwefelsäure und der schwefelsauren Salze gegen eine Auflösung von Baryterde ist so ausgezeichnet, dafs dadurch die Schwefelsäure mit keiner andern Säure, die Selensäure ausgenommen, von welcher weiter unten die Rede sein wird, verwechselt werden kann.

Wenn sich organische Substanzen in einer Auflösung befinden, wird sehr oft wenigstens ein Theil der darin enthaltenen freien Schwefelsäure so verändert, dafs derselbe durch die Auflösung von Baryterdesalzen nicht gefällt wird. Dies ist z. B. der Fall, wenn Schwefelsäure mit Alkohol oder andern Substanzen, deren Hauptbestandtheil Kohlenwasserstoff ist, gemischt worden ist.

---

b. Unterschwefelsäure.

In ihrem reinen und in Wasser aufgelösten Zustande kann die Unterschwefelsäure wohl nur selten bei analytischen Untersuchungen vorkommen; sie ist dann geruchlos und wirkt stark sauer. Durch starkes Abdampfen wird sie auf die Weise zersetzt, dafs sich schweflichtsaures Gas entwickelt und Schwefelsäure zurückbleibt. Sie bil-

det mit allen Basen auflösliche Salze, weshalb in ihrer Auflösung in Wasser, so wie in den wäfsrigen Auflösungen ihrer Salze, keine Niederschläge durch Auflösungen von Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Bleioxydsalzen hervorgebracht werden. Entsteht dadurch dennoch eine Fällung, so war zugleich Schwefelsäure vorhanden.

In ihren wäfsrigen Auflösungen verhält sich diese Säure wie die Auflösungen ihrer Salze. In diesen kann man sie auf verschiedene Weise sehr leicht entdecken.

Setzt man zu den Auflösungen eines unterschwefelsauren Salzes Chlorwasserstoffsäure, so geschieht in der Kälte keine Veränderung. Kocht man aber die Auflösung damit, so geschieht eine Zersetzung; es entwickelt sich deutlich ein Geruch nach schweflichter Säure, und in der Flüssigkeit befindet sich dann Schwefelsäure, die durch die Auflösung eines Baryterdesalzes leicht erkannt werden kann. Es scheidet sich hierbei keine Spur von Schwefel ab. — Wenn die Unterschwefelsäure in der Auflösung mit Baryterde, Strontianerde, Bleioxyd oder auch mit Kalkerde verbunden war, so wird durch's Kochen mit Chlorwasserstoffsäure ein unlöslicher, oder im letztern Falle ein schwerlöslicher Niederschlag von Schwefelsäure und den genannten Basen abgesondert.

Dieselbe Veränderung, welche durch die Chlorwasserstoffsäure hervorgebracht wird, bewirkt man noch leichter durch Schwefelsäure. In der Kälte entsteht auch hierdurch keine Einwirkung, aufser dafs ein unlöslicher Niederschlag entsteht, wenn die Unterschwefelsäure mit einer Base verbunden war, mit welcher die Schwefelsäure ein unlösliches Salz bildet; beim Erhitzen aber wird hierdurch ein deutlicher Geruch nach schweflichter Säure entwickelt, der in diesem Falle besser wahrgenommen werden kann, als wenn Chlorwasserstoffsäure angewandt worden ist.

Setzt man zu der Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes in der Kälte Chlorwasserstoffsäure, und fügt dann Schwefelwasserstoffwasser zu der Auflösung,

so erfolgt auch nach längerer Zeit keine Ausscheidung von Schwefel, wenn der Zutritt der Luft abgehalten wird. Hat man indessen die Auflösung des unterschwefelsauren Salzes mit Chlorwasserstoffsäure auch nur kurze Zeit hindurch gekocht, und setzt dann Schwefelwasserstoffwasser zu derselben, so erfolgt sogleich eine starke milchichte Trübung und Ausscheidung von Schwefel, weil sich dann schweflichte Säure in der Auflösung befindet.

Hat man die Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes in der Kälte mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, und dann die Auflösung eines leicht reducirbaren Metalles, z. B. Goldchloridauflösung, hinzugefügt, so erfolgt in der Kälte ebenfalls keine Ausscheidung des Metalles, wohl aber beim Kochen, indem dann schweflichte Säure gebildet wird, welche die Reduction bewirkt.

Wird die Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes in der Kälte mit Salpetersäure behandelt, so erleidet sie dadurch keine Veränderung. Kocht man aber das Ganze, so entwickeln sich gelbe Dämpfe von salpetrichter Säure, während die Unterschwefelsäure in Schwefelsäure verwandelt wird, und zwar bildet sich noch einmal so viel Schwefelsäure, als zur Sättigung der Base nothwendig ist, mit welcher die Unterschwefelsäure verbunden war. Kocht man daher die Auflösung von unterschwefelsaurer Baryterde mit Salpetersäure, so bildet sich unlösliche schwefelsaure Baryterde, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit befindet sich noch freie Schwefelsäure.

In fester Form können die unterschwefelsauren Salze dadurch leicht erkannt werden, dafs schon eine geringe Menge davon, wenn sie in einer an einem Ende zugeblasenen Glasröhre über einer kleinen Spirituslampe erhitzt wird, einen starken Geruch nach schweflichter Säure entwickelt. In der Röhre bleibt dann ein neutrales schwefelsaures Salz zurück, wenn man lange genug erhitzt hat.

Die unterschwefelsauren Salze werden durch's Erhitzen nicht geschwärzt.

Vor dem Löthrohre verhalten sich die unterschwefelsauren Salze gegen eine Perle von Soda und Kieselerde, und nach dem Schmelzen mit Soda auf Kohle gegen ein Silberblech eben so wie die schwefelsauren Salze (S. 181.).

Man erkennt die unterschwefelsauren Salze in ihren Auflösungen daran, dafs sie beim Erhitzen mit Säuren in schwefelsaure Salze und in schweflichte Säure zerlegt werden; in fester Form sind sie leicht durch ihr Verhalten beim Erhitzen zu erkennen.

---

c. Schweflichte Säure.

In ihrem reinen Zustande ist die schweflichte Säure ein Gas, das einen eigenthümlichen erstickenden Geruch besitzt, und dadurch leicht in den kleinsten Mengen erkannt werden kann. Durch starke Kälte und starken Druck kann man sie als eine tropfbare Flüssigkeit von weifser Farbe erhalten. Das Gas bleicht befeuchtetes Fernambuckpapier.

Die schweflichte Säure ist in Wasser, und in gröfserer Menge in Alkohol auflöslich. Die Auflösungen haben den erstickenden eigenthümlichen Geruch der gasförmigen Säure, und bleichen das Fernambuckpapier. Wenn sie aber längere Zeit der Luft ausgesetzt werden, so verwandelt sich in ihnen die schweflichte Säure ganz oder zum Theil in Schwefelsäure.

Die Auflösungen der schweflichten Säure verlieren ihren Geruch, wenn sie längere Zeit gekocht werden, weil dann die Säure verflüchtigt wird. Eben so verlieren sie denselben, wenn man sie mit Bleisuperoxyd digerirt, weil der überschüssige Sauerstoff desselben die Säure oxydirt, wodurch sich schwefelsaures Bleioxyd bildet.

Die Auflösungen der auflöslichen schweflichtsauren Salze riechen im neutralen Zustande nicht nach schweflichter Säure, besitzen aber einen eigenthümlichen Geschmack. Man erkennt sie an dem Geruch nach schweflichter Säure, den sie entwickeln, wenn man Chlorwasserstoffsäure, oder besser noch Schwefelsäure zu ihnen setzt. Ist die Auflösung des schwefelsauren Salzes sehr concentrirt, so entwickelt sich das schweflichtsaure Gas beim Zusatz der Säure unter Brausen. In der rückständigen Flüssigkeit befindet sich, wenn man Chlorwasserstoffsäure zur Zersetzung angewandt hat, keine Schwefelsäure. Bei dieser Zersetzung scheidet sich ebenfalls kein Schwefel aus. — Setzt man zu der concentrirten Auflösung eines schweflichtsauren Salzes in der Kälte Salpetersäure, so entwickelt sich schweflichte Säure; kocht man aber das Ganze, so entwickeln sich gelbrothe Dämpfe von salpetrichter Säure, und es bildet sich Schwefelsäure.

In Auflösungen erkennt man ferner die schweflichte Säure, wenn man zu diesen Schwefelwasserstoffwasser setzt, wodurch ein milchicht weifser Niederschlag von Schwefel erzeugt wird. Ist in der Auflösung ein schweflichtsaures Salz vorhanden, so entsteht erst dann ein Niederschlag von Schwefel, wenn man nach oder vor dem Zusätze von Schwefelwasserstoffwasser noch verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure hinzufügt.

Werden die Auflösungen der schweflichtsauren Salze mit den Auflösungen einiger metallischer Salze vermischt, und setzt man dann eine stärkere Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure, hinzu, so werden die Metalle dadurch reducirt. Aus Goldchloridauflösung scheidet sich dadurch das Gold schon in der Kälte ab; aus einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird indessen das Silber erst durch Erwärmen reducirt, wenn zu der Auflösung des schweflichtsauren Salzes verdünnte Schwefelsäure gesetzt worden ist. Die Auflösung eines Kupferoxydsalzes wird durch Auflö-

sungen schweflichtsaurer Alkalien beim Kochen zu Kupferoxydul reducirt, das sich mit schweflichter Säure verbindet und einen voluminösen hellbraunen Niederschlag bildet; dieser Niederschlag wird durch hinzugesetzte verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Aus einer Auflösung von Telluroxyd in Chlorwasserstoffsäure wird dadurch das Tellur metallisch als schwarzes Pulver gefällt, und aus einer Auflösung von selenichter Säure wird dadurch das Selen als ein lange suspendirter zinnoberrother Niederschlag abgeschieden, der durch's Kochen zu einem sehr geringen Volum zusammenbackt und eine schwarze Farbe annimmt.

Die schweflichte Säure bildet mit den Alkalien auflösliche Salze. Die Verbindungen derselben mit den Erden sind in Wasser unlöslich, aber in Säuren lösen sie sich auf. Daher bringt in neutralen Auflösungen der schweflichtsauren Salze eine Auflösung von Chlorbaryum einen weifsen Niederschlag von schweflichtsaurer Baryterde hervor, der sich vollständig in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflöst. Ist aber die Auflösung des schweflichtsauren Salzes lange Zeit der Luft ausgesetzt gewesen, so hat sich in derselben durch Oxydation Schwefelsäure gebildet, und der durch eine Auflösung von Chlorbaryum erzeugte Niederschlag löst sich nicht vollständig mehr in Chlorwasserstoffsäure auf. Eben so bewirkt in ihnen eine Auflösung von Chlorcalcium eine in Chlorwasserstoffsäure auflösliche Fällung. — Eine Auflösung von einem Bleioxydsalze verursacht ebenfalls eine Fällung von schweflichtsaurem Bleioxyd, welche in der Kälte vollständig in Salpetersäure auflöslich ist; kocht man aber das Ganze, so entwickeln sich gelbe Dämpfe von salpetrichter Säure, und es bildet sich unlösliches schwefelsaures Bleioxyd.

In fester Form erkennt man die schweflichtsauren Salze, aufser an dem Geruch nach schweflichter Säure, den sie beim Uebergiefsen mit einer Säure entwickeln,

noch daran, dafs sie beim Glühen in einer an einem Ende zugeblasenen Glasröhre gewöhnlich zuerst schmelzen, und sich in Schwefelmetall und in ein schwefelsaures Salz verwandeln. Uebergiefst man die geglühte Masse mit einer verdünnten Säure, so entwickelt sie Schwefelwasserstoffgas, wenn das entstandene Schwefelmetall von der Art ist, dafs es unter Mitwirkung einer verdünnten Säure das Wasser zersetzt, und daher Schwefelwasserstoffgas entwickeln kann.

Vor dem Löthrohre verhalten sich die schweflichtsauren Salze gegen eine Perle von Soda und Kieselerde, und nach dem Schmelzen mit Soda auf Kohle gegen ein Silberblech eben so wie die schwefelsauren Salze (S. 181.).

Die schweflichtsauren Salze erkennt man leicht an dem charakteristischen Geruch von schweflichter Säure, den sie entwickeln, wenn man sie mit Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure behandelt, ohne dafs sich Schwefel dabei ausscheidet; ferner erkennt man sie daran, dafs sie einen Geruch nach schweflichter Säure entwickeln, ohne dafs sich Schwefelsäure bildet, wenn ihre Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt wird, wodurch sie sich von den unterschwefelsauren Salzen unterscheiden. Von diesen können sie auch noch durch das Verhalten ihrer Auflösungen gegen Auflösungen von Chlorbaryum, Chlorcalcium und von Bleioxydsalzen, so wie durch das Verhalten der Salze in fester Form bei erhöhter Temperatur sehr gut unterschieden werden. Von andern Salzen unterscheiden sie sich ebenfalls durch die angeführten Eigenschaften sehr deutlich.

---

d. Unterschweflichte Säure.

Diese Säure ist in ihrem reinen Zustande, oder auch in ihrer Verbindung mit Wasser eigentlich noch unbekannt, da sie, wenn man sie in ihren Salzen von der

Base durch eine stärkere Säure zu trennen sucht, sich sehr bald darauf zu zersetzen anfängt.

Die Verbindungen dieser Säure mit den meisten Basen sind in Wasser auflöslich. Die Verbindung der unterschweflichten Säure mit der Baryterde ist indessen schwerlöslich. Es entsteht daher in den nicht zu verdünnten Auflösungen der leicht auflöslichen unterschweflichtsauren Salze durch eine Auflösung von Chlorbaryum eine Fällung von unterschweflichtsaurer Baryterde, welche indessen in vielem Wasser vollständig auflöslich ist.

In den Auflösungen der unterschweflichtsauren Salze kann die unterschweflichte Säure durch mehrere Mittel erkannt werden.

Wenn Chlorwasserstoffsäure zu diesen Auflösungen gesetzt wird, so entsteht nach einiger Zeit eine milchichte Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel, die immer stärker wird, während sich zugleich ein Geruch von schweflichter Säure entwickelt. Ist die Auflösung des unterschweflichtsauren Salzes nicht stark verdünnt, so nimmt, wenn auch die Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure in der Kälte statt gefunden hat, der ausgeschiedene Schwefel eine gelbe Farbe an. Die Zersetzung der unterschweflichten Säure in Schwefel, der sich ausscheidet, und in schweflichte Säure, die entweicht, geschieht langsam, und selbst wenn das Ganze anhaltend erhitzt wird, so ist doch selbst nach einem Zeitraume von einigen Wochen bei nicht zu kleinen Mengen die Zersetzung noch nicht vollendet. Denn setzt man nach dieser Zeit zu der durch Chlorwasserstoffsäure zersetzten Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschufs, so entsteht zwar zuerst ein weifser Niederschlag von Chlorsilber, dessen Farbe indessen nach kürzerer oder längerer Zeit braun oder schwarz durch gebildetes Schwefelsilber wird.

Dieselbe Veränderung, welche durch Chlorwasserstoffsäure hervorgebracht wird, erleiden die unterschweflichtsauren Salze auch durch andere Säuren; auch die Sal-

petersäure bewirkt in der Kälte dieselbe Veränderung, beim Kochen aber oxydirt sie die unterschweflichte Säure. Letztere wird dadurch in Schwefelsäure verwandelt, während sich Schwefel ausscheidet. Wird letzterer vollständig zu Schwefelsäure oxydirt, so hat sich durch Oxydation der unterschweflichten Säure zu Schwefelsäure noch einmal so viel von letzterer gebildet, als zur Sättigung der Base nothwendig ist, mit welcher die unterschweflichte Säure verbunden war.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt in der Auflösung eines unterschweflichtsauren Salzes einen Niederschlag hervor, der im ersten Augenblicke weifs ist, und dann aus unterschweflichtsaurem Silberoxyd besteht. Er wird indessen bald gelblich, braun und endlich schwarz, was besonders schnell geschieht, wenn das Ganze bis zum Kochen erhitzt wird. Der schwarze Niederschlag ist Schwefelsilber. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit ist die Hälfte des Schwefels der unterschweflichten Säure als Schwefelsäure enthalten; es wird daher durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde in ihr ein starker Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde erzeugt. Diese Erscheinungen zeigen sich sowohl, wenn von der Silberoxydauflösung, als auch wenn von der Auflösung des unterschweflichtsauren Salzes ein Uebermaafs vorhanden ist. — Setzt man zu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine Auflösung von Chlornatrium oder von Chlorkalium, so wird das dadurch entstandene Chlorsilber vollständig von einer Auflösung eines unterschweflichtsauren Salzes aufgelöst. Weder durch langes Stehen, noch durch's Kochen erzeugt sich in dieser Auflösung schwarzes Schwefelsilber.

Eine Auflösung von einem Quecksilberoxydsalze oder von Quecksilberchlorid, in grofser Menge zu der Auflösung eines unterschweflichtsauren Salzes gesetzt, bewirkt in derselben einen weifsen Niederschlag, der lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, und weder

durch langes Stehen, noch durch's Kochen seine weifse Farbe verändert. Er besteht aus einer Verbindung von Schwefelquecksilber mit dem angewandten Quecksilberoxydsalze oder mit Quecksilberchlorid. Die von der Fällung getrennte Flüssigkeit enthält Schwefelsäure, und giebt daher einen starken Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde, wenn eine Auflösung von Chlorbaryum hinzugefügt wird. Wird hingegen die Auflösung des unterschweflichtsauren Salzes in einem grofsen Uebermaafs zu einer Quecksilberoxydsalz- oder Quecksilberchloridauflösung gesetzt, so ist der zuerst entstehende Niederschlag zwar weifs, und besteht dann aus unterschweflichtsaurem Quecksilberoxyd; er wird indessen bald gelb, braun und endlich schwarz, was besonders schnell geschieht, wenn das Ganze gekocht wird. Der schwarze Niederschlag ist Schwefelquecksilber; die über demselben stehende Flüssigkeit enthält Schwefelsäure.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in der Auflösung des unterschweflichtsauren Salzes sogleich einen schwarzen Niederschlag hervor, sowohl wenn erstere Auflösung, als auch wenn letztere Auflösung im Uebermaafs vorhanden ist.

Eine Auflösung eines Kupferoxydsalzes, oder von Kupferchlorid, bringt in den Auflösungen der unterschweflichtsauren Salze keinen Niederschlag hervor. Durch sehr langes Stehen indessen zeigt sich eine braune Trübung; aus der Kupferchloridauflösung fällt zugleich Kupferchlorür. Wird hingegen die gemischte Flüssigkeit gekocht, so bildet sich sehr bald ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer; die darüber stehende Flüssigkeit enthält Schwefelsäure.

Die meisten unterschweflichtsauren Salze werden in ihren Auflösungen durch Kochen nicht verändert, ausgenommen die unterschweflichtsaure Kalkerde, welche dadurch in schweflichtsaure Kalkerde und in Schwefel zersetzt wird.

Wenn man die unterschweflichtsauren Salze in fester Form mit Chlorwasserstoffsäure betröpfelt, so entwickelt sich schweflichtsaures Gas unter Brausen, das durch den Geruch sehr deutlich wahrgenommen werden kann, wenn auch nur eine sehr geringe Menge von dem unterschweflichtsauren Salze angewandt worden ist. Geschieht die Befeuchtung des Salzes durch Chlorwasserstoffsäure auf einem Silberblech, so wird nach längerer Zeit die Stelle des Silbers, wo die befeuchtete Masse liegt, geschwärzt.

Erhitzt man die unterschweflichtsauren Salze in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre über einer Spirituslampe, so verwandeln sie sich in Schwefelmetall und in ein schwefelsaures Salz; es entwickelt sich zugleich, aufser dem Krystallisationswasser des Salzes, noch etwas Schwefelwasserstoffgas, und es sublimirt etwas Schwefel.

Vor dem Löthrohre verhalten sich die unterschweflichtsauren Salze gegen eine Perle aus Soda und Kieselerde, und nach der Behandlung mit Soda auf Kohle in der innern Flamme gegen Silberblech, wie die schwefelsauren Salze (S. 181.).

Die unterschweflichtsauren Salze zeichnen sich durch ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure und gegen mehrere andere Säuren so aus, dafs sie nicht gut mit anderen Salzen verwechselt werden können. Von den unterschwefelsauren und schweflichtsauren Salzen unterscheiden sie sich dadurch, dafs sie, wie diese, bei der Zersetzung vermittelst einer Säure schweflichte Säure entwickeln, zugleich aber noch Schwefel abscheiden.

2. Säuren des Selens.

a. Selensäure.

Die Selensäure im wasserhaltigen Zustand ist eine farbenlose Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, die bis zu 280° C. erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Erhitzt man sie stärker, so wird sie in Sauerstoff und in

se-

selenichte Säure zersetzt. Mit Wasser vermischt, erhitzt sie sich im concentrirten Zustande wie Schwefelsäure mit demselben.

Die Auflösung der Selensäure in Wasser wird durch Schwefelwasserstoffgas nicht zersetzt. Kocht man aber wasserhaltige Selensäure mit Chlorwasserstoffsäure, so wird sie zerlegt; es bildet sich selenichte Säure, während Chlorgas entweicht, welches man deutlich an dem Geruch und auch daran erkennen kann, dafs ein befeuchtetes Lackmuspapier gebleicht wird, wenn man es über die Flüssigkeit bringt. Eine Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Selensäure löst daher, wie Königswasser, Gold und Platin auf.

Die wasserhaltige Selensäure löst, wie die meisten wasserhaltigen Säuren, Zink und Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Sie hat aber auch die Eigenschaft, Gold aufzulösen; Platin löst sich jedoch nicht darin auf.

Mit den Basen bildet die Selensäure Salze, welche die gröfste Aehnlichkeit mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen haben. Die sauren und neutralen selensauren Salze sind in Wasser auflöslich, ausgenommen die Verbindungen der Selensäure mit der Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und dem Bleioxyd, welche in Wasser theils sehr schwerlöslich, theils ganz unlöslich sind, und wie die entsprechenden schwefelsauren Salze auch durch eine freie Säure in der Kälte nicht aufgelöst werden. Man kann daher die Gegenwart der Selensäure in ihrer Auflösung in Wasser, oder in den Auflösungen ihrer Salze, auf ähnliche Weise, wie die der Schwefelsäure, durch die Auflösung eines Baryterdesalzes finden; nur mufs man, um sich von der Unlöslichkeit des entstandenen Niederschlags von selensaurer Baryterde in freien Säuren zu überzeugen, nicht Chlorwasserstoffsäure, sondern Salpetersäure hinzusetzen.

Die Auflösungen der selensauren Salze entwickeln,

wenn sie anhaltend mit Chlorwasserstoffsäure gekocht werden, wie die Selensäure selbst, Chlorgas, und die Selensäure in ihnen verwandelt sich in selenichte Säure.

Die Auflösungen der selensauren Salze werden, wie die wäfsrige Selensäure selbst, nicht durch Schwefelwasserstoffwasser, oder durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas gefällt, wenn sie nicht mit einem Metalloxyde verbunden sind, welches dabei als Schwefelmetall gefällt werden kann. Hat man indessen die Auflösung des Salzes vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas anhaltend mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, so wird sie dann durch Schwefelwasserstoffgas so sersetzt, wie eine Auflösung der selenichten Säure (S. 196.).

Die selensauren Salze werden in ihren Auflösungen, so wie die verdünnte Selensäure selbst, durch eine Auflösung von schweflichter Säure in Wasser nicht zersetzt; doch geschieht dies, wenn man sie vorher lange und anhaltend mit Chlorwasserstoffsäure kochte. Die Selensäure wird dann in selenichte Säure verwandelt, und wie diese durch schweflichte Säure zersetzt (S. 196.).

In den in Wasser und in Säuren unlöslichen selensauren Salzen kann man zwar die Gegenwart der Selensäure auf eine ähnliche Weise finden, wie man in den entsprechenden schwefelsauren Salzen die Gegenwart der Schwefelsäure findet (S. 180.); leichter aber ist es, in den unlöslichen selensauren Salzen durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure die Selensäure in selenichte Säure zu verwandeln, und sich dann von der Gegenwart dieser Säure zu überzeugen. Die gänzliche Umwandlung der Selensäure in selenichte Säure in den unlöslichen selensauren Salzen durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure geschieht indessen langsam und schwierig. Da die selenichtsauren Salze fast alle in Säuren auflöslich sind, so ist jene Reduction vollständig erfolgt, wenn sich die Ver-

bindung in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat. Ist jedoch die Selensäure mit Bleioxyd verbunden gewesen, so erfolgt, wegen Bildung von Chlorblei, keine vollständige Auflösung.

Wenn die selensauren Salze in fester Form mit Chlorwasserstoff-Ammoniak gemengt und in einer kleinen Retorte erhitzt werden, geben sie sublimirtes Selen.

Vor dem Löthrohr verhalten sich die selensauren Salze gegen eine Perle von Soda und Kieselerde, und nach der Behandlung mit Soda auf Kohle in der innern Flamme gegen Silberblech, ähnlich den schwefelsauren Salzen (S. 181.). Bei dem Zusammenschmelzen der selensauren Salze auf Kohle mit Soda in der innern Flamme entwickelt sich der charakteristische Rettiggeruch des Selens.

Die Selensäure kann sowohl im ungebundenen Zustande, als auch in den Auflösungen der selensauren Salze wegen des Verhaltens gegen die Auflösung eines Baryterdesalzes mit keiner anderen Säure als mit der Schwefelsäure verwechselt werden. Von dieser unterscheidet sie sich durch ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure, welche die Schwefelsäure nicht zersetzen kann.

---

b. Selenichte Säure.

Die selenichte Säure erhält man, wenn Selen in Königswasser oder in Salpetersäure aufgelöst wird; sie bildet in ihrem reinen, wasserhaltigen Zustande Krystalle, die dem salpetersauren Kali gleichen, und sublimirt bei einer Temperatur, die einige Grade unter dem Koch punkt der Schwefelsäure ist, unzersetzt als krystallinische, wasserfreie selenichte Säure. Das Gas der selenichten Säure hat eine schwach gelblichgrüne Farbe. Die selenichte Säure ist in Wasser leicht auflöslich, und schiefst beim Erkalten der concentrirten Auflösung in heifsem Wasser in Krystallen an; auch in Alkohol löst sie sich auf.

Von den selenichtsauren Salzen sind die, welche ein Alkali zur Base haben, alle in Wasser auflöslich. Die neutralen Verbindungen der selenichten Säuren mit den Erden und Metalloxyden sind theils unlöslich, theils sehr schwerlöslich in Wasser; von freien Säuren werden sie jedoch aufgelöst; manche derselben sind indessen sehr schwer- oder fast unlöslich darin, wie z. B. das selenichtsaure Bleioxyd und Silberoxyd in Salpetersäure. — Die sauren selenichtsauren Salze scheinen alle in Wasser leichtlöslich zu sein.

Die auflöslichen neutralen selenichtsauren Salze werden daher durch Auflösungen von Baryterdesalzen gefällt; der Niederschlag der selenichtsauren Baryterde löst sich aber in freien Säuren auf.

Die Auflösungen der selenichtsauren Salze in Wasser oder in Säuren, so wie die Auflösung der selenichten Säure selbst, werden durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure nicht verändert.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in der verdünnten selenichten Säure, so wie auch in den durch Chlorwasserstoffsäure, oder durch eine andere Säure sauer gemachten Auflösungen der selenichtsauren Salze, wenn diese kein Metalloxyd enthalten, das aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, einen citronengelben Niederschlag von Schwefelselen, welcher durch Erhitzung der Flüssigkeit dunkelgelb oder beinahe röthlich wird. Wird zu der Auflösung eines neutralen oder alkalischen selenichtsauren Salzes Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt, so entsteht ebenfalls ein gelber Niederschlag von Schwefelselen, welcher aber in einem Ueberschufs des Fällungsmittels sehr leicht auflöslich ist.

In der Auflösung der selenichten Säure in Wasser, so wie in der Auflösung eines selenichtsauren Salzes in Wasser oder in einer Säure, wird beim Zusatz einer Auflösung von schweflichter Säure in Wasser die sele-

nichte Säure zu Selen reducirt, welches nach einiger Zeit die Flüssigkeit trübt, und sich als zinnoberrothes Pulver ausscheidet, das lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, und dieselbe ganz trübe roth färbt; später setzen sich rothe Flocken ab. Wird die Flüssigkeit anhaltend gekocht, so vereinigen sich die Theilchen des reducirten Selens, werden schwarz, und nehmen nun ein sehr kleines Volum ein. — Auf dieselbe Weise und noch besser geschieht die Reduction der selenichten Säure, wenn man zu ihr, oder zu der Auflösung der selenichtsauren Salze nach und nach die Auflösung eines schweflichtsauren Salzes setzt; doch mufs man dann die Auflösung der selenichtsauren Salze, wenn sie neutral ist, vorher durch eine Säure sauer machen.

Durch eine Stange metallischen Zinks wird das Selen aus der Auflösung der selenichten Säure, so wie aus den Auflösungen der selenichtsauren Salze, wenn diese durch eine Säure etwas sauer gemacht worden sind, gefällt; doch geschieht die Fällung nicht vollständig; es bekleidet sich zuerst das Zink mit einer kupferfarbenen Schicht, und später scheidet sich das gefällte Selen in rothen, braunen und schwärzlichen Flocken ab.

In den in Wasser unlöslichen selenichtsauren Salzen erkennt man die selenichte Säure, wenn man sie in Chlorwasserstoffsäure auflöst, durch das Verhalten dieser sauren Auflösung gegen Schwefelwasserstoffgas und gegen schweflichte Säure. Enthalten die selenichtsauren Salze Metalloxyde, die auch durch beide Reagentien gefällt werden, so müssen diese durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder durch andere Mittel von der selenichten Säure getrennt werden. Aus der Auflösung in Schwefelwasserstoff-Ammoniak wird durch Chlorwasserstoffsäure Schwefelselen gefällt. — Lösen sich die im Wasser unlöslichen selenichtsauren Salze in Chlorwasserstoffsäure nicht auf, so mufs man sie in Salpetersäure auflösen.

Wenn die selenichtsauren Salze in fester Form mit Chlorwasserstoff-Ammoniak vermischt und in einer kleinen Retorte erhitzt werden, so erhält man sublimirtes Selen.

Vor dem Löthrohr verhalten sich die selenichtsauren Salze ähnlich den selensauren (S. 195.).

Durch die charakteristische rothe Fällung der selenichten Säure und der sauer gemachten Auflösungen der selenichtsauren Salze, vermittelst schweflichter Säure, können dieselben leicht erkannt und nicht mit andern Substanzen verwechselt werden. Da sich das Selen im reinen Zustande selbst sehr ausgezeichnet verhält, so kann man das reducirte Selen noch ferner leicht prüfen.

3. Säuren des Stickstoffs.

a. Salpetersäure.

Die Salpetersäure ist in ihrem wasserfreien Zustande noch nicht dargestellt worden; sie bildet mit dem Wasser eine wasserhelle Flüssigkeit, und verflüchtigt sich im concentrirtesten Zustande schon unter dem Kochpunkt des Wassers; bei einem gröfsern Wassergehalte hingegen, in welchem Zustande sie häufiger angewandt wird, steigt der Kochpunkt der Säure bis zu 120° C,, und in gläsernen Gefäfsen selbst bis zu 125°. Wird die Säure indessen mit noch mehr Wasser verdünnt, so wird der Kochpunkt der verdünnten Säure um so niedriger, je gröfser die Menge des hinzugesetzten Wassers ist. Die concentrirteste Säure zersetzt sich sehr leicht; wird sie destillirt, so bilden sich rothe Dämpfe von salpetrichter Säure, und sie färbt sich gelb. Auch durch das Sonnenlicht und durch mehrere andere Umstände wird sie gelb gefärbt, wobei zugleich eine Sauerstoffentwickelung statt findet.

Die mit Wasser verdünnte Salpetersäure, von der Stärke wie sie gewöhnlich im Handel vorkömmt, oxydirt

die meisten Substanzen. Die meisten Metalle werden von ihr oxydirt; ein Theil der Säure wird dabei desoxydirt, und verwandelt sich theils in salpetrichte Säure, theils in Stickstoffoxyd und in Stickstoffoxydul. Es entwickeln sich daher gelbrothe Dämpfe, wenn ein Metall mit Salpetersäure behandelt wird. Auch Metalle, die in andern verdünnten Säuren sich mit Wasserstoffgasentwickelung auflösen, werden durch die Salpetersäure unter den eben angeführten Erscheinungen oxydirt. Die gebildeten Metalloxyde lösen sich fast alle, Zinnoxyd und Antimonoxyd ausgenommen, in dem nicht zersetzten Theil der Säure auf. Nur wenige Metalle, Platin, Rhodium, Iridium und Gold, werden durch die Salpetersäure nicht angegriffen. Die concentrirteste farbenlose Säure oxydirt die meisten Metalle, namentlich Kupfer und Eisen, nicht, wohl aber das Zink. — Die organischen Substanzen werden gleichfalls durch die Salpetersäure oxydirt; die meisten derselben werden, wenn die Oxydation in der Wärme fortgesetzt und eine wasserhaltige Salpetersäure angewandt wird, in Kohlensäure, Aepfelsäure und endlich in Oxalsäure verwandelt; dabei wird die Salpetersäure, wenn sie im Ueberschufs vorhanden ist, nicht gefärbt. Von einem Ueberschufs der concentrirtesten Säure werden die organischen Substanzen in Kohlensäure und Wasser verwandelt. Viele organische Substanzen werden, wenn sie mit weniger Salpetersäure behandelt werden, als zu ihrer vollständigen Oxydation erforderlich ist, charakteristisch gelb gefärbt, wie z. B. die Haut des menschlichen Körpers; eben so werden auch die Korkstöpsel der Flaschen, in welchen Salpetersäure aufbewahrt wird, gelb gefärbt.

Die Salpetersäure bildet fast mit allen Basen leicht auflösliche Salze, und kann daher aus ihren Auflösungen durch Auflösungen anderer Salze nicht gefällt werden. Nur einige wenige, schon oben angeführte Oxyde lösen sich nicht in ihr auf. Man kann daher die Salpetersäure in ihrem mit Wasser sehr verdünnten Zustande, so wie

in den Auflösungen der salpetersauren Salze, wenn man kleine Mengen derselben zu untersuchen hat, oft schwerer als andere Säuren entdecken.

Sehr kleine Mengen von aufgelösten salpetersauren Salzen erkennt man am besten, wenn man die Auflösung bei gelinder Wärme bis zur Trocknifs abdampft, und das trockne salpetersaure Salz auf die weiter unten anzuführende Weise untersucht. Ist freie Salpetersäure in einer Auflösung enthalten, so sättigt man sie mit einer Base, am besten durch Kali, dampft die Auflösung bis zur Trocknifs ab, und untersucht das trockene Salz auf dieselbe Weise.

Andere Methoden, um Salpetersäure in Auflösungen zu finden, sind folgende:

Man setzt zu der Auflösung des salpetersauren Salzes Chlorwasserstoffsäure und etwas ächtes Blattgold; dieses wird dann beim Erhitzen aufgelöst und ertheilt der Flüssigkeit eine gelbliche Farbe. Bleibt das Blattgold unaufgelöst, so ist keine Salpetersäure vorhanden.

Man setzt zu der Flüssigkeit etwas Schwefelsäure, und dann ein Eisenoxydulsalz in ganzen Krystallen, wozu man am besten schwefelsaures Eisenoxydul nehmen kann, und erwärmt das Ganze. Ist ein salpetersaures Salz vorhanden, so wird die Flüssigkeit zunächst den Krystallen dunkelbraunschwarz; die Salpetersäure oxydirt einen Theil des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd, wird selbst dadurch in Stickstoffoxyd verwandelt, das sich in der Auflösung des noch nicht höher oxydirten Eisenoxyduls auflöst, und demselben eine dunkel braunschwarze Farbe mittheilt. Diese Farbe verbreitet sich durch die ganze Flüssigkeit, wenn die Menge des salpetersauren Salzes bedeutend ist. Bei sehr verdünnten Auflösungen salpetersaurer Salze ist die dunkele Färbung der Flüssigkeit oft nicht, oder nur bei grofser Vorsicht wahrzunehmen.

Kleinere Mengen von aufgelöster Salpetersäure oder von salpetersauren Salzen entdeckt man dadurch, dafs

man zu der Flüssigkeit, in welcher sie aufgelöst sind, so viel von einer Auflösung von Indigo in Schwefelsäure mischt, dafs sie dadurch deutlich schwach bläulich gefärbt wird, worauf man etwas Schwefelsäure hinzusetzt und sie zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit wird dadurch entweder entfärbt, oder bei geringeren Mengen verliert sie die blaue Farbe und wird gelb. Setzt man zu der Flüssigkeit vor dem Erhitzen etwas Chlornatrium, so läfst sich dadurch $\frac{1}{300}$ Salpetersäure mit Leichtigkeit noch entdecken. Diese Probe ist von Liebig angegeben. (Poggendorff's Annalen, B. XIII., S. 200.)

Hat man ein salpetersaures Salz in fester Form, so findet man die Gegenwart der Salpetersäure darin durch folgende Eigenschaften:

Wenn die salpetersauren Salze mit Kohlenpulver gemengt und in einem kleinen Porcellantiegel erhitzt werden, verpuffen sie unter Funkensprühen. Dies ist die gewöhnlichste Methode, um die Gegenwart der Salpetersäure in den salpetersauren Salzen zu erkennen.

Mengt man die salpetersauren Salze mit Kupferfeile, und übergiefst sie in einer Glasröhre von weifsem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist, mit concentrirter Schwefelsäure, die mit wenigem Wasser verdünnt worden ist, so entwickeln sie bei der gewöhnlichen Temperatur pomeranzengelbe Dämpfe von salpetrichter Säure. Werden sie nicht mit Kupferfeile gemengt, und für sich allein mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so entwickeln sie ungefärbte saure Dämpfe von Salpetersäure, die weifse Nebel bilden, wenn ein Glasstab, mit Ammoniak befeuchtet, über die Oberfläche des Gefäfses gehalten wird.

Löst man etwas Zink in Quecksilber auf, so dafs dadurch die Flüssigkeit des Quecksilbers nur wenig vermindert wird, übergiefst dann etwas von diesem Amalgam in einem kleinen Porcellanschälchen mit neutraler Eisenchlorürauflösung, so dafs es davon bedeckt

wird, und läfst nun eine kleine Menge eines salpetersauren Salzes durch die Auflösung auf das Quecksilber fallen, so entsteht nach einiger Zeit ein schwarzer Fleck da, wo das salpetersaure Salz gelegen hat. Durch diese Methode, die Runge angegeben hat (Poggendorff's Annalen, Bd. IX., S. 479.), kann man die kleinsten Mengen eines festen salpetersauren Salzes entdecken. — Auch Flüssigkeiten, die Salpetersäure oder salpetersaure Salze enthalten, bewirken eine Schwärzung an mehreren Stellen des Amalgams, doch nicht so deutlich wie feste Salze.

Die salpetersauren Salze werden durch's Glühen alle zerstört. Einige von ihnen entwickeln beim Glühen zuerst Sauerstoffgas, und verwandeln sich in salpetrichtsaure Salze, die durch stärkere Hitze wiederum zersetzt werden. Andere salpetersaure Salze, vorzüglich solche, welche ein eigentliches Metalloxyd zur Base haben, entwickeln beim Glühen Sauerstoffgas und salpetrichte Säure; erhitzt man diese daher in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von weifsem Glase über einer Spirituslampe, so füllt sich die Glasröhre mit gelbrothen Dämpfen an, wodurch in ihnen die Gegenwart der Salpetersäure leicht erkannt werden kann. Nur wenige salpetersaure Salze verlieren durch's Glühen mit ihrem Krystallisationswasser die Salpetersäure unzersetzt. Das salpetersaure Ammoniak wird durch Erhitzen in Stickstoffoxydul und in Wasser verwandelt.

Von den angeführten Versuchen geben diejenigen, nach welchen die Salpetersäure in den salpetersauren Salzen durch Kupferfeile und Schwefelsäure, so wie durch Schwefelsäure und Eisenoxydulsalz erkannt wird, die unzweideutigsten Resultate. Die Erscheinungen, die bei den andern Versuchen statt finden, können auch noch, aufser durch Salpetersäure, durch andere Substanzen hervorgebracht werden.

---

b. Salpetrichte Säure.

Die salpetrichte Säure ist in ihrem reinen Zustande bei starker Abkühlung tropfbar-flüssig, und hat dann eine dunkelgrüne Farbe; bei noch stärkerer Abkühlung wird sie farbenlos. Sie ist sehr flüchtig; bei gewöhnlicher Temperatur ist sie gasförmig und hat eine dunkel gelbrothe Farbe. Im reinen Zustande kommt sie wohl nie bei analytischen Untersuchungen vor, wohl häufiger aber ihre Verbindung mit Salpetersäure, welche von einigen Chemikern für eine eigne Oxydationsstufe gehalten, und dann salpetrichte Säure genannt wird; während die eigentliche salpetrichte Säure bei diesen untersalpetrichte Säure heifst.

Die salpetrichte Säure löst sich in Wasser auf, doch erleidet sie dabei eine theilweise Zersetzung. Es entwickelt sich dabei Stickstoffoxyd, und es bildet sich eine Verbindung von Salpetersäure, salpetrichter Säure und Wasser.

Die Verbindungen der salpetrichten Säure mit Basen können nicht unmittelbar hervorgebracht werden. Sie haben viel Aehnlichkeit mit den salpetersauren Verbindungen, und verpuffen wie diese beim Erhitzen, wenn sie mit Kohlenpulver gemengt sind. Man kann sie jedoch von diesen durch folgende Methoden sehr gut unterscheiden.

Setzt man zu der Auflösung eines salpetrichtsauren Salzes Chlorwasserstoffsäure und etwas Blattgold, so wird dieses beim Erhitzen der Flüssigkeit, wenn nicht zugleich auch ein salpetersaures Salz vorhanden ist, nicht aufgelöst. Im concentrirten Zustande ist zwar die Flüssigkeit etwas gelblich, doch rührt diese Färbung nicht von aufgelöstem Golde her, und sie verschwindet bei der Verdünnung mit Wasser.

Setzt man zu den Auflösungen der salpetrichtsauren Salze Schwefelsäure oder Essigsäure, so wird aus ihnen die salpetrichte Säure zwar ausgeschieden, sie zersetzt sich

indessen gleich in Salpetersäure, welche in der Auflösung zurückbleibt, und in Stickstoffoxyd, welches als Gas entweicht, und gelbrothe Dämpfe von salpetrichter Säure bildet, wenn es mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt. Kohlensäure zersetzt die salpetrichtsauren Salze nicht.

Werden die Auflösungen der salpetrichtsauren Salze destillirt, so entwickelt sich beim langsamen Kochen Stickstoffoxydgas, das sich beim Zutritt der Luft in gelbrothe Dämpfe von salpetrichter Säure verwandelt, während die Auflösung dann ein salpetersaures Salz enthält. Kocht man die Auflösungen der salpetrichtsauren Salze an der Luft, so verwandeln sich diese leicht in salpetersaure Salze.

Die Auflösungen der salpetrichtsauren Salze, welche ein Alkali oder eine alkalische Erde zur Base haben, bläuen geröthetes Lackmuspapier.

Die salpetrichte Säure kann in ihren Verbindungen vielleicht nur mit Salpetersäure verwechselt werden; von dieser unterscheidet sie sich durch die angeführten Eigenschaften.

Die Verbindung der salpetrichten Säure mit Salpetersäure, welche von einigen Chemikern, wie oben angeführt wurde, für eine eigenthümliche Säure gehalten wird, ist in der sogenannten rauchenden Salpetersäure enthalten; diese besteht, nach Mitscherlich (Poggendorff's Annalen, B. XV., S. 618.), aus einer Auflösung der salpetrichten Salpetersäure in Salpetersäure. Durch Wasser wird sie gröfstentheils zersetzt, indem sich die in ihr enthaltene salpetrichte Säure in Salpetersäure verwandelt, während Stickstoffoxyd entwickelt wird. In der mit Wasser verdünnten rauchenden Salpetersäure ist jedoch immer noch etwas salpetrichte Säure enthalten. Durch die Verdünnung mit vielem Wasser verliert die

rauchende Salpetersäure ihre eigenthümliche gelbrothe Farbe und wird farblos. Setzt man indessen erst sehr wenig, und nach und nach mehr Wasser zur rauchenden Salpetersäure, so wird ihre Farbe erst grün, dann blau, und zuletzt endlich farblos.

---

c. Stickstoffoxyd.

Das Stickstoffoxyd ist in seinem reinen Zustande ein farbenloses Gas; es zeichnet sich dadurch von allen andern Gasen aus, dafs es beim Zutritt von Sauerstoffgas oder von atmosphärischer Luft roth gefärbt wird, indem es sich dann in salpetrichte Säure verwandelt; ferner zeichnet es sich dadurch aus, dafs es von Eisenoxydulauflösungen absorbirt wird, und denselben eine dunkelbraunschwarze Farbe mittheilt.

Die Verbindungen des Stickstoffoxyds mit Basen sind noch nicht gehörig untersucht worden. Es ist selbst zweifelhaft, ob dieselben überhaupt existiren.

---

d. Stickstoffoxydul.

Das Stickstoffoxydul ist in seinem reinen Zustande ein farbenloses Gas; es zeichnet sich besonders dadurch aus, dafs es in sehr vielen Fällen die Verbrennung wie Sauerstoffgas unterhält. Die Verbindungen, die es mit Basen bilden soll, können nicht unmittelbar hervorgebracht werden; auch sind sie so wenig untersucht, dafs die Existenz derselben sehr zweifelhaft ist.

4. Säuren des Chlors.

a. Ueberchlorsäure.

Diese Säure, welche man aus dem überchlorsauren Kali durch Zersetzung vermittelst Kieselfluorwasserstoffsäure erhält, ist, wenn sie möglichst vom Wasser befreit worden ist, bei gewöhnlicher Temperatur, nach Sérullas, fest und krystallinisch, und schmilzt bei 45° C. An der Luft zieht sie rasch Feuchtigkeit an, und bildet dabei

dicke weifse Dämpfe. Die Auflösung der Ueberchlorsäure im Wasser kann durch vorsichtiges Abdampfen bis zu einer Dichtigkeit von 1,65 gebracht werden. Diese Säure kocht bei 200°. Sie bildet eine klare farblose Flüssigkeit, welche das Lackmuspapier röthet, und Eisen und Zink unter Wasserstoffgasentwickelung auflöst.

Wird die flüssige Ueberchlorsäure mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, so wird sie gröfstentheils zersetzt. Die Mischung wird gelb, und bis zum Sieden erhitzt, läfst sie Chlor- und Sauerstoffgas entweichen, während ein kleiner Theil der Ueberchlorsäure unzersetzt als feste Säure überdestillirt.

Eine Auflösung von schweflichter Säure, von Schwefelwasserstoff, so wie Chlorwasserstoffsäure, zersetzen die Ueberchlorsäure nicht, selbst wenn dieselbe mit jenen Reagentien erhitzt wird. Auch Alkohol verändert ebenfalls dieselbe nicht. Wird Papier mit der Säure, selbst im concentrirten Zustande, getränkt, so entzündet sich dasselbe nicht; wohl aber erhält dasselbe die Eigenschaft, lebhafte Funken mit einem heftigen Knistern, und zuweilen mit Detonation umherzusprühen, wenn es auf eine glühende Kohle gelegt wird. Wird die Ueberchlorsäure in einer Röhre, oder in einer Retorte, bis zum Sieden erhitzt, und nähert man an der Mündung derselben den Dämpfen der Säure ein Stück trockenes Papier, so entzündet sich dasselbe lebhaft.

Die Salze, welche die Ueberchlorsäure mit Basen bildet, sind, das mit Kali und Ammoniak ausgenommen, im Wasser sehr leicht löslich. Die meisten zerfliefsen schon an der Luft, und sind auch im Alkohol auflöslich; nur die Verbindungen der Ueberchlorsäure mit Kali, Ammoniak, Bleioxyd und Quecksilberoxydul zerfliefsen nicht an der Luft. — Die Verbindung der Ueberchlorsäure mit Kali ist sehr schwerlöslich und im Alkohol ganz unauflöslich. Sie ist etwas schwerlöslicher als zweifach weinsteinsaures Kali, daher entsteht, nach Sérullas, in

einer gesättigten Auflösung von letzterem Salze durch Ueberchlorsäure ein sehr geringer Niederschlag von überchlorsaurem Kali.

Die Salze der Ueberchlorsäure sind nur neutral. Die Auflösungen der überchlorsauren Salze, welche ein Alkali oder eine alkalische Erde zur Base haben, verändern nicht das Lackmuspapier.

Durch concentrirte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure werden die überchlorsauren Salze, wenigstens bei der gewöhnlichen Temperatur, nicht verändert. Werden die überchlorsauren Salze auf glühende Kohlen geworfen, so sprühen sie mehr oder weniger heftig Funken. Die Salze, welche ein Alkali oder eine alkalische Erde zur Base haben, entwickeln beim Glühen Sauerstoffgas, und verwandeln sich in ein Chlormetall. In der Auflösung eines geglühten überchlorsauren Salzes bringt daher eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von Chlorsilber hervor, während die Auflösung des nicht geglühten überchlorsauren Salzes nicht dadurch getrübt wird.

Die Verbindungen der Ueberchlorsäure können dadurch sehr leicht erkannt werden, dafs die wichtigsten derselben durch's Glühen Sauerstoffgas entwickeln und sich in Chlormetalle verwandeln. Wie sich die Ueberchlorsäure und ihre Salze von der Chlorsäure und deren Salze unterscheidet, wird weiter unten gezeigt werden.

---

b. Chlorsäure.

Die Chlorsäure ist in ihrem wasserhaltigen Zustande eine farbenlose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, die man durch gelindes Abdampfen bei einer sehr gelinden Hitze, oder besser bei gewöhnlicher Temperatur unter einer Glocke vermittelst Schwefelsäure bis zu einer ölartigen Consistenz bringen kann. Im mit Wasser verdünnten Zustande röthet sie zuerst Lackmuspapier, bleicht es

aber nachher. Von concentrirter Chlorsäure wird Papier, welches in dieselbe getaucht wird, beim Herausziehen lebhaft entzündet; es stöfst dabei einen Geruch aus, welcher dem der Salpetersäure ähnlich ist, und welcher der erwärmten concentrirten Chlorsäure eigenthümlich zu sein scheint. Die Chlorsäure löst, wie die meisten andern Säuren, Zink und Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf.

Die Chlorsäure verwandelt die schweflichte Säure in Schwefelsäure, und wird selbst dadurch zu Chlor desoxydirt; — Schwefelwasserstoffgas verwandelt sie in Schwefelsäure, Schwefel und in Wasser; die Chlorwasserstoffsäure verwandelt sie in Chlor und Wasser, wodurch sie sich wesentlich von der Ueberchlorsäure unterscheidet.

Alkohol und Aether verändern die Chlorsäure im concentrirten Zustande sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es entsteht dabei eine starke Erhitzung, so dafs sie in's Sieden gerathen. Bei sehr wenig Alkohol und viel Säure ist die Wirkung so heftig, dafs erstere sich entzündet. Es wird hierbei Chlor entwickelt, und Essigsäure gebildet.

Wird die concentrirte Chlorsäure in einer Retorte erhitzt, so wird sie zersetzt. Es bildet sich Ueberchlorsäure, welche überdestillirt, während Chlor- und auch Sauerstoffgas sich entwickeln.

Die Chlorsäure bildet Verbindungen mit Basen, welche wohl weit häufiger ein Gegenstand der Untersuchung sind, als die Säure selbst, da sie technisch benutzt werden. Sie sind in Wasser sehr leichtlöslich, nur das chlorsaure Kali löst sich schwer darin auf. Es ist indessen das chlorsaure Kali im Wasser lange nicht so schwerlöslich, wie das überchlorsaure Kali. In einer concentrirten Auflösung des chlorsauren Kali's wird daher durch Ueberchlorsäure eine starke Fällung von überchlorsaurem Kali bewirkt. — Aufser den Salzen der Chlorsäure mit dem

Kali

Kali, dem Natron, dem Ammoniak, der Baryterde, der Strontianerde, dem Bleioxyd und dem Silberoxyd, zerfliefsen die übrigen chlorsauren Salze an der Luft. Wegen der Leichtlöslichkeit der chlorsauren Salze kann aus den Auflösungen derselben die Säure nicht durch eine Base oder durch Auflösungen anderer Salze gefällt werden; nur durch eine concentrirte Auflösung von Kali oder eines Kalisalzes kann aus concentrirten Auflösungen leichtlöslicher chlorsaurer Salze chlorsaures Kali niedergeschlagen werden. Die Auflösungen chlorsaurer Salze werden daher auch, wenn sie rein sind, durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht gefällt; sie sind aber, wenn sie nicht unmittelbar durch Sättigung reiner Chlorsäure mit Basen bereitet worden sind, häufig mit Chlormetall verunreinigt, von welchem sie oft schwer zu trennen sind; daher werden auch die Auflösungen derselben häufig durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd getrübt. — Die Auflösungen der reinen chlorsauren Salze zeigen keine Wirkung auf Lackmus, welche von der Säure herrührt. Die Chlorsäure bildet nur neutrale Salze mit Basen.

Werden die trocknen Verbindungen der Chlorsäure mit Alkalien, alkalischen Erden und andern starken Basen geglüht, so entwickeln sie Sauerstoffgas, und verwandeln sich zuerst in Chlormetalle und überchlorsaure Salze, welche letztere durch eine stärkere Hitze wiederum in Sauerstoff, welches gasförmig entweicht, und in Chlormetalle, welche zurückbleiben, zerfallen. — Man braucht nur eine kleine Menge des chlorsauren Salzes in einer kleinen Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, über einer Spirituslampe zu erhitzen, um sich von der Entwickelung des Sauerstoffgases dadurch leicht zu überzeugen, dafs man an das offene Ende der Glasröhre ein glimmendes Holzstäbchen hält, welches sich darauf sogleich entzündet und heftig fortbrennt. Wenn der geglühte Rückstand in Wasser aufgelöst wird, so entsteht in dieser Auflösung durch eine Auflösung von sal-

petersaurem Silberoxyd ein starker Niederschlag von Chlorsilber.

Uebergiefst man die chlorsauren Salze in offenen Gefäfsen, z. B. in einer etwas weiten an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von weifsem Glase, mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte, so entwickeln sich Dämpfe von chlorichter Säure, welche gelbgrün sind, und ungefähr die Farbe des Chlors haben, nur dunkler gefärbt sind. Bei diesem Versuche ist es nothwendig, nur kleine Mengen des Salzes anzuwenden, und das Ganze nicht zu erwärmen, weil sonst eine Explosion statt finden würde. Das chlorsaure Salz wird dadurch in ein zweifach schwefelsaures und in ein überchlorsaures Salz verwandelt. — Werden die chlorsauren Salze mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen und vorsichtig erwärmt, so werden sie gelb und entwickeln gelbgrün gefärbte Dämpfe von Chlor.

Erhitzt man chlorsaure Salze, doch nur vorzüglich solche, welche kein Krystallisationswasser enthalten, mit Schwefel, Kohle oder kohlenhaltigen Körpern, wie z. B. Zucker, einigen Metallen und Schwefelmetallen, vorzüglich aber mit Phosphor, so verpuffen sie sehr heftig, weshalb man bei diesen Versuchen sehr vorsichtig sein, und nur mit sehr kleinen Mengen arbeiten mufs. Wenn die chlorsauren Salze mit Schwefel oder Zinnober, vorzüglich aber mit Phosphor gemengt sind, so verpuffen sie schon, wenn man sie auf einen Amboſs legt und mit dem Hammer darauf schlägt; auch geschieht das Verpuffen schon durch Stofsen in einem Mörser von Metall. — Wird ein Gemenge von chlorsauren Salzen und Schwefel mit rauchender Schwefelsäure befeuchtet, so schlägt aus dem Gemenge eine Flamme hervor; nimmt man gewöhnliches Vitriolöl dazu, so entsteht nicht immer eine Flamme. Es geschieht aber immer eine heftige Einwirkung, und es entwickelt sich in beiden Fällen ein Geruch nach Chlorschwefel.

Durch die heftigen Verpuffungen beim Erhitzen mit brennbaren Körpern, so wie dadurch, dafs die wichtigsten chlorsauren Salze durch's Glühen sich in Sauerstoff und in ein Chlormetall verwandeln, können dieselben leicht erkannt werden. Von den überchlorsauren Salzen unterscheiden sie sich im trocknen Zustande oder auch in concentrirten Auflösungen dadurch, dafs erstere durch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure sich nicht verändern, während die chlorsauren Salze dadurch zersetzt werden, sich gelb färben und ein gelbgrünes Gas entwickeln. Von den salpetersauren und salpetrichtsauren Salzen unterscheiden sich die chlorsauren Salze schon dadurch, dafs bei erstern das durch Behandlung mit Schwefelsäure entwickelte Gas gelbroth und nicht gelbgrün ist, und nicht den bekannten Geruch des Chlors besitzt. — Die reine Chlorsäure unterscheidet sich von der Ueberchlorsäure dadurch, dafs letztere nicht durch Chlorwasserstoffsäure, schweflichte Säuren, Schwefelwasserstoff und Alkohol zersetzt wird.

---

c. Chlorichte Säure.

Die chlorichte Säure ist ein gelbgrünes Gas, welches eine dunklere Farbe hat, als das Chlorgas, und durch Druck zu einer gelben Flüssigkeit verdichtet werden kann. Das Gas hat, wie das Chlorgas, einen sehr unangenehmen Geruch, der jedoch von dem des Chlors verschieden ist. Erhitzt man die chlorichte Säure bis zu einer Temperatur von 100°, so explodirt sie, und zersetzt sich unter Lichtentwickelung in Chlor- und Sauerstoffgas. Sie zerstört die Farbe des befeuchteten Lackmuspapiers sehr schnell. Vom Wasser wird sie etwas absorbirt; die Auflösung ist gelblich gefärbt, riecht wie das Gas der chlorichten Säure, und bleicht das Lackmuspapier. Im Dunkeln wird diese Auflösung nicht zersetzt; im Tageslicht, und weit schneller im Sonnenlichte, wird sie in Chlor und in Ueberchlorsäure verwandelt.

Die chlorichte Säure verbindet sich nicht direct mit Basen; bringt man sie mit diesen in Berührung, so wird sie zersetzt; es bildet sich chlorsaures Salz und Chlormetall. Wenn man aber durch verdünnte Auflösungen von Alkalien oder durch Kalkhydrat Chlorgas leitet, so bekommt man Verbindungen von Chlormetallen und chlorichtsauren Salzen. Diese Verbindungen sind in technischer Hinsicht sehr wichtig. Viele Chemiker halten sie für Verbindungen von Chlor mit den Basen, und sie sind daher unter dem Namen von Chlorkali, Chlornatron und Chlorkalk bekannt.

Das Chlorkali und Chlornatron löst sich vollständig in Wasser auf; der Chlorkalk ist zwar auch in Wasser auflöslich, doch läfst er bei der Behandlung mit demselben Kalkhydrat ungelöst zurück. Die Auflösungen haben einen eignen, der wäfsrigen Auflösung der chlorichten Säure ähnlichen Geschmack, und unterscheiden sich von den Auflösungen der Verbindungen, welche die Chlorsäure und Ueberchlorsäure mit Basen bilden, dadurch, dafs sie die Farbe des Lackmuspapiers und andere Farben organischen Ursprungs zerstören; selbst Indigo wird von ihnen leicht zerstört, doch geschieht dies besonders erst beim Zusatz einer verdünnten Säure.

Setzt man zu den Auflösungen dieser Verbindungen einen Ueberschufs von verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und andern Säuren, auch Salpetersäure, so entwickeln sie Chlorgas, und zerstören dadurch den Geruch von faulenden thierischen Stoffen. Schon die Kohlensäure der Luft entwickelt allmählig Chlor aus ihnen, weshalb sie, wie die festen Verbindungen, schwach danach riechen, und sich nach langer Zeit durch Berührung mit Luft in kohlensaure Salze verwandeln.

Durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird, wenn diese in sehr geringer Menge hinzugesetzt wird, ein weifser Niederschlag von Chlorsilber in den Auflösungen dieser Verbindungen hervorgebracht, da

sie Chlormetall enthalten; setzt man eine grofse Menge von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der durch die überschüssige Base bewirkt wird, welche diese Auflösungen enthalten. Wenn daher Salpetersäure zu diesem schwarzen Niederschlage gesetzt wird, so verwandelt er sich in einen weifsen, käsichten Niederschlag von Chlorsilber.

Wird zu diesen Auflösungen eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd im Uebermaafs gesetzt, so entsteht dadurch ein Niederschlag, der im ersten Augenblicke weifs ist, aber bald anfängt gelb zu werden. Aus der filtrirten Auflösung setzt sich mit der Zeit braunes Bleisuperoxyd ab.

Dampft man die Auflösungen der chlorichtsauren Salze ab, so zerlegen sie sich nach und nach in Chlormetalle und in chlorsaure Salze.

Wenn diese Verbindungen im festen Zustande in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre über einer Spirituslampe erhitzt werden, so entweicht zuerst eine geringe Menge von Chlor, und die chlorichtsauren Salze verwandeln sich in Chlormetalle und in chlorsaure Salze, welche letztere bei fortgesetzter Erhitzung sich in Chlormetalle und in Sauerstoff zersetzen, welches gasförmig entweicht und leicht erkannt werden kann, wenn ein glimmender Holzspahn an die Mündung der Glasröhre gehalten wird.

Die Entwickelung von Chlorgas, durch Behandlung der verdünnten Auflösungen der Verbindungen der chlorichtsauren Basen mit Chlormetallen, mit verdünnten Säuren, so wie die Entwickelung von Sauerstoffgas beim Erhitzen derselben, zeichnet dieselben vor andern Verbindungen aus.

5. Bromsäure.

Die Bromsäure bildet in ihrem wasserhaltigen Zustande eine farblose oder schwach röthliche Flüssigkeit, welche zwar, wie die Chlorsäure, vorsichtig bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, aber nicht destillirt werden kann, ohne dafs nicht ein Theil davon in Brom und in Sauerstoffgas zersetzt wird. Sie röthet das Lackmuspapier, doch wenn es längere Zeit damit in Berührung bleibt, so wird es gebleicht. Durch Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, schweflichte Säure und durch Schwefelwasserstoff wird sie auf ähnliche Weise wie die Chlorsäure zersetzt. Auch Alkohol und Aether zerlegen die Bromsäure sehr schnell und unter starker Wärmeentwickelung in Brom und in Essigsäure, welche zum Theil mit dem unzersetzten Alkohol Essigaether bildet.

Die Bromsäure bildet mit einigen Basen, welche mit der Chlorsäure im Wasser auflösliche Salze geben, Verbindungen, die schwerlöslich und unlöslich sind. In den Auflösungen der bromsauren Salze entsteht durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, wenn sie auch frei von Brommetall sind, ein weifser Niederschlag, welcher in Ammoniak auflöslich, und in verdünnter Salpetersäure unauflöslich ist; vom Chlorsilber unterscheidet sich dieser Niederschlag dadurch, dafs er durch Einwirkung des Lichtes fast gar nicht geschwärzt wird, und, wie die bromsauren Salze überhaupt, wenn er mit Kohle gemengt ist, beim Erhitzen verpufft.

Eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd giebt ebenfalls in den concentrirten Auflösungen der bromsauren Salze einen weifsen Niederschlag, welcher aber schon in einer gröfsern Menge Wasser auflöslich ist.

Die bromsauren Salze werden im festen Zustande auf ähnliche Weise, wie die chlorsauren Salze, durch's

Glühen in Brommetalle verwandelt, während Sauerstoffgas dabei entweicht. Sie verpuffen mit fast gleicher Heftigkeit, wie die chlorsauren Salze, wenn sie mit Schwefel, Kohle oder andern brennbaren Körpern gemengt sind, beim Erhitzen, und oft sogar durch den Stofs; das Gemenge entzündet sich auch, wenn man es mit rauchender Schwefelsäure befeuchtet. Wenn das bromsaure Salz Krystallisationswasser enthält, sind diese Erscheinungen weniger heftig. Uebergiefst man sie mit concentrirter Schwefelsäure in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre in der Kälte, so entwickelt sich Bromgas, das an seiner hyacinthrothen Farbe erkannt werden kann, und Sauerstoffgas. Die meisten bromsauren Salze werden auf gleiche Weise sowohl durch Schwefelsäure, als auch durch Salpetersäure zersetzt, wenn man sie in sehr wenigem Wasser auflöst, darauf Schwefelsäure, oder auch Salpetersäure hinzufügt, und dann das Ganze erwärmt. Es färbt sich dabei die ganze Flüssigkeit durch das ausgeschiedene Brom schön hyacinthroth. Manches bromsaure Salz, wie z. B. die bromsaure Baryterde, wird nicht in seiner Auflösung, sondern nur im festen Zustande auf diese Weise zersetzt.

Die bromsauren Salze haben die meiste Aehnlichkeit mit den chlorsauren Salzen. Von diesen unterscheiden sie sich in ihren Auflösungen dadurch, dafs in ihnen durch salpetersaure Silberoxydauflösung ein Niederschlag erzeugt wird, und im festen Zustande dadurch, dafs sie bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte kein gelbgrünes Gas, sondern ein hyacinthrothes Gas entwickeln, dessen Farbe Aehnlichkeit mit der der salpetrichten Säure hat. Von den salpetrichtsauren Salzen unterscheiden sich aber die bromsauren Salze durch die Zersetzung beim Glühen. Von andern Salzen unterscheiden sie sich dadurch, dafs sie heftig verpuffen, wenn sie mit brennbaren Stoffen gemengt, und dann erhitzt werden.

6. Jodsäure.

Die wasserhaltige Jodsäure kann, nach Sérullas, krystallisirt erhalten werden. Sie löst sich in Wasser leicht auf, in Alkohol ist sie aber wenig löslich, wird indessen von demselben nicht wesentlich zersetzt. An der Luft erleidet sie keine Veränderung. Bei erhöhter Temperatur zersetzt sie sich in Jod und in Sauerstoffgas.

Die wäfsrige Auflösung der Jodsäure röthet das Lackmuspapier, und bleicht es nach einiger Zeit. Sie oxydirt die Metalle, selbst Gold.

Chlorwasserstoffsäure zersetzt die Jodsäure; es bildet sich sogleich, wenn die Auflösung der letzteren mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wird, ein starker Geruch nach Chlor. Schwefelwasserstoffgas zersetzt sie ebenfalls; wird zu einer Auflösung von Jodsäure wenig Schwefelwasserstoffwasser gesetzt, so fällt ein brauner Niederschlag von Jod, der durch mehr hinzugesetztes Schwefelwasserstoffwasser aufgelöst wird, während aus demselben Schwefel ausgeschieden wird. Schweflichte Säure bringt ebenfalls, in geringer Menge zu Jodsäure gesetzt, eine Fällung von Jod hervor, die durch einen gröfseren Zusatz sich wieder auflöst.

Die Jodsäure bildet mit den Basen neutrale, mit einigen derselben, z. B. mit dem Kali, auch saure Salze. Von den Verbindungen der Jodsäure mit Basen sind die meisten schwerlöslich oder unlöslich, ausgenommen die Verbindungen mit Alkalien. Es entstehen daher krystallinische Niederschläge, wenn die Auflösung eines jodsauren Alkali's mit den Auflösungen eines Salzes von Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Bleioxyd oder Silberoxyd versetzt wird.

Die Schwefelsäure und andere Sauerstoffsäuren scheinen die jodsauren Salze auf keine andere Weise zu verändern, als dafs sie sie theils in saure jodsaure Salze verwandeln, theils die Jodsäure aus ihnen ausscheiden.

Werden die jodsauren Salze mit brennbaren Körpern gemengt und erhitzt, so verpuffen sie zwar, aber schwächer als die chlorsauren und bromsauren Salze.

Beim Glühen in einer kleinen Retorte verwandeln sich die jodsauren Salze in Jodmetalle, während Sauerstoffgas dabei entwickelt wird. Ist das jodsaure Salz sauer, so entweicht beim Glühen Sauerstoffgas und Jodgas in violetten Dämpfen, während Jodmetall zurückbleibt.

Die jodsauren Salze können am besten und sichersten dadurch erkannt werden, dafs sie beim Glühen in einer kleinen Retorte Sauerstoffgas entwickeln und sich in Jodmetall verwandeln. Die Entwickelung des Sauerstoffgases kann sehr leicht bemerkt werden, wenn man einen kleinen glimmenden Holzspahn an die Mündung des Retortenhalses hält, der dadurch heftig zu brennen anfängt. Wie man das Jodmetall, oder vielmehr das Jod in den Jodmetallen erkennt, wird später bei den Jodmetallen gezeigt werden.

7. Säuren des Phosphors.

a. Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure soll wasserfrei erhalten werden, wenn Phosphor in einer grofsen Menge Sauerstoffgas verbrannt wird; sie besteht dann aus weifsen Flocken. Die wasserhaltige Phosphorsäure kann man im festen Zustande erhalten, wenn man die wäfsrige Auflösung derselben in Platingefäfsen abdampft, den Rückstand bei gelindem Feuer längere Zeit in einem bedeckten Platintiegel erhitzt, und darauf glüht; sie bildet dann eine glasige Masse, welche an der Luft feucht wird und zu einem Syrup zerfliefst. Uebergiefst man sie, wenn sie nach dem Glühen wieder erkaltet ist, mit Wasser, so löst sie sich darin unter Knistern auf, das lange fortdauert. Hat man die Phosphorsäure nicht lange genug im bedeckten Platintiegel erhitzt, so bildet sie nach dem Erkalten eine zähe Masse.

Wenn Phosphorsäure von der Dicke eines Syrups in einem offenen Platingefäfse erhitzt wird, so verdampft sie mit einem starken weifsen Rauche, und verflüchtigt sich, wenn sie vollkommen rein ist, ohne Rückstand. Je unreiner die Phosphorsäure ist, desto weniger verflüchtigt sie sich beim Erhitzen, und desto weniger zerfliefst sie nach dem Erkalten an der Luft. Wenn daher eine Phosphorsäure beim Glühen in offnen Platingefäfsen gar nicht raucht, und ein gar nicht zerfliefsliches Glas bildet, das sich auch wenig oder gar nicht in Wasser auflöst, so ist sie mit ziemlich vielen feuerbeständigen Bestandtheilen verunreinigt, und das Glas enthält dann kein Wasser.

Die Phosphorsäure greift Gefäfse von Glas oder Porcellan stark an, wenn man sie darin schmilzt, so dafs sie dadurch weniger zerfliefslich und flüchtig wird, und sich nicht vollständig mehr in Wasser auflöst. — Die reine Phosphorsäure löst sich leicht in Wasser und auch in Alkohol auf.

Die Phosphorsäure bildet mit Basen Salze, von denen im neutralen Zustande nur die in Wasser auflöslich sind, in welchen die Phosphorsäure an ein Alkali gebunden ist. Die neutralen Verbindungen der Phosphorsäure mit den Erden und den eigentlichen Metalloxyden sind in Wasser unlöslich, und werden nur durch einen Ueberschufs von Phosphorsäure, oder durch andere freie Säuren aufgelöst. Nach dem Glühen sind indessen mehrere saure phosphorsaure Salze in den meisten Säuren unlöslich, und können nur durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure in Wasser gelöst werden, wenn sie nicht eine Base enthalten, die mit der Schwefelsäure eine in Wasser und freien Säuren unlösliche Verbindung bildet.

In den neutralen Auflösungen der phosphorsauren alkalischen Salze wird durch neutrale Auflösungen aller Salze der Erden und der eigentlichen Metalloxyde ein Niederschlag bewirkt. Diese Niederschläge sind in freien Säuren auflöslich, und werden durch Sättigung der Säure

vermittelst eines Alkali's aus der Auflösung wieder als phosphorsaure Salze gefällt. Durch einen Ueberschufs des Alkali's, besonders von Kali, wird indessen dem Salze oft Phosphorsäure entzogen, und das Oxyd erscheint dann mit der ihm eigenthümlichen Farbe; es ist jedoch nicht möglich, dem Niederschlage auf diese Weise alle Phosphorsäure zu entziehen. Sind die Basen des gefällten phosphorsauren Salzes in einem Ueberschufs des Alkali's löslich, so ist es auch das phosphorsaure Salz selbst. In dieser Hinsicht hat die Phosphorsäure die gröfste Aehnlichkeit mit andern Säuren, welche mit Alkalien in Wasser lösliche Salze, und mit Erden und Metalloxyden in Wasser unlösliche Salze bilden.

Die Auflösungen der neutralen alkalischen phosphorsauren Salze bringen daher nicht nur Niederschläge hervor mit Auflösungen von Chlorbaryum und Chlorcalcium, und andern auflöslichen Erdsalzen, sondern auch mit Kalkwasser und Barytwasser. Diese Niederschläge sind in Chlorwasserstoffsäure und in Salpetersäure löslich, aber auch Auflösungen von ammoniakalischen Salzen, besonders von Chlorwasserstoff-Ammoniak, lösen sie auf, vorzüglich die gefällte phosphorsaure Kalkerde; es gehört jedoch zur völligen Auflösung eine bedeutende Menge der ammoniakalischen Salze, auch wird dann durch freies Ammoniak fast die ganze Menge der phosphorsauren Verbindung aus dieser Auflösung wieder gefällt. Eben so wird auch phosphorsaure Kalkerde und Baryterde, wenn sie in einer freien Säure aufgelöst worden ist, aus dieser Auflösung durch Ammoniak gefällt.

Die Auflösung eines Talkerdesalzes bringt ebenfalls einen Niederschlag in der Auflösung eines neutralen alkalischen phosphorsauren Salzes hervor, besonders wenn das Ganze gekocht wird (S. 37.). Bei einem Zusatze von Ammoniak oder einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak erzeugt sich unlösliche basisch phosphorsaure Ammoniak-Talkerde, die in Auflösungen ammoniakalischer

Salze unlöslich ist, weshalb in manchen Fällen, besonders wenn in der Auflösung auch Schwefelsäure enthalten ist, die Auflösung eines Talkerdesalzes ein zuverlässigeres Entdeckungsmittel für Phosphorsäure ist, als die Auflösung von Kalkerde- oder von Baryterdesalzen.

Der weifse Niederschlag, der in einer Auflösung eines alkalischen phosphorsauren Salzes durch eine Auflösung von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd entsteht, ist in freier Essigsäure fast unlöslich, doch wird er von Salpetersäure aufgelöst. Wird dieser Niederschlag des phosphorsauren Bleioxyds getrocknet, und auf der Kohle durch die äufsere Flamme des Löthrohrs geschmolzen, so krystallisirt das geschmolzene Korn ausgezeichnet deutlich beim Abkühlen. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 260.)

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt in den neutralen alkalischen phosphorsauren Salzen einen gelben Niederschlag hervor. Dies ist von allen Niederschlägen, die durch Phosphorsäure gebildet werden, der die Säure am meisten charakterisirende; denn alle Säuren, welche mit der Phosphorsäure sehr viele Aehnlichkeit haben, bilden mit dem Silberoxyde Niederschläge von anderer Farbe, ausgenommen die arsenichte Säure. Wenn auch die Auflösungen des angewandten phosphorsauren Salzes und des salpetersauren Silberoxyds neutral waren, so röthet doch die über dem gelben Niederschlage stehende Flüssigkeit das Lackmuspapier, weil ein basisches Salz gefällt ist. Nur in der Auflösung des phosphorsauren Natrons, wenn dies kurz vorher stark geglüht worden ist, entsteht durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd ein weifser Niederschlag von neutralem phosphorsauren Silberoxyd. Derselbe weifse Niederschlag von neutralem phosphorsauren Silberoxyd entsteht auch, wenn eine frisch bereitete Auflösung von geglühter Phosphorsäure mit einem Alkali gesättigt, und dann mit der Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt

wird. — Der gelbe Niederschlag des phosphorsauren Silberoxyds ist in freier Salpetersäure und im freien Ammoniak auflöslich, doch auch nicht unauflöslich in einer Flüssigkeit, die salpetersaures Ammoniak enthält; daher kann man in einer Auflösung von wenig phosphorsaurem Silberoxyd in vieler Salpetersäure durch vorsichtige Sättigung mit Ammoniak keine Fällung von phosphorsaurem Silberoxyd hervorbringen.

Die Phosphorsäure wird in ihren in Wasser auflöslichen neutralen und sauren Verbindungen weder durch Schwefelwasserstoffgas, noch durch schweflichte Säure und andere Reagentien gefällt oder in eine niedrigere Oxydationsstufe des Phosphors verwandelt.

In den in Wasser unlöslichen phosphorsauren Verbindungen kann die Gegenwart der Phosphorsäure bisweilen leicht übersehen werden, besonders wenn die Verbindungen viele Bestandtheile enthalten, und wenn aufser Phosphorsäure noch andere Säuren vorhanden sind, die sich gegen Reagentien ähnlich wie die Phosphorsäure verhalten; in diesem Falle gehört viele Umsicht dazu, um selbst einen grofsen Gehalt von Phosphorsäure nicht zu übersehen.

Ist die Phosphorsäure an Baryterde, Strontianerde, Kalkerde oder Talkerde gebunden, so erkennt man die Gegenwart der Phosphorsäure, wenn die Verbindung aus der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure durch Uebersättigung mit Ammoniak wieder als weifser Niederschlag aus der sauren Auflösung gefällt wird; doch mufs man sich vorher durch andere Versuche überzeugt haben, dafs weder Arseniksäure, noch Borsäure, noch ein Fluormetall oder einige organische Säuren zugegen sind. Denn Baryterde, Strontianerde und Kalkerde werden durch Ammoniak aus ihren Auflösungen nur dann gefällt, wenn sie an Phosphorsäure, Arseniksäure, Borsäure, oder an einige organische Säuren gebunden, oder wenn ihre Metalle mit Fluor verbunden sind. Auch Talkerde, die durch Ammoniak aus ihren Auflösungen, wenn diese Chlorwasser-

stoff-Ammoniak oder andere ammoniakalische Salze enthalten, nicht gefällt werden kann, wird, wenn Phosphorsäure zugegen ist, durch Ammoniak niedergeschlagen. — Sicherer kann man in diesen Verbindungen die Gegenwart der Phosphorsäure bei Abwesenheit der genannten Säuren finden, wenn man die Verbindung in möglichst wenig Salpetersäure auflöst, zu der Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt, und darauf nur gerade so viel Ammoniak hinzufügt, als zur Sättigung der freien Salpetersäure erforderlich ist. Es entsteht dann der gelbe Niederschlag des salpetersauren Silberoxyds. Es ist hierbei nothwendig, die Auflösung der Verbindung in Salpetersäure so concentrirt wie möglich zu machen, und nachher zur Sättigung derselben keinen Ueberschufs von Ammoniak hinzuzufügen, weil durch diesen die phosphorsaure Verbindung gefällt wird, während sich das Silberoxyd auflöst.

Weit schwieriger aber ist die Gegenwart der Phosphorsäure zu entdecken, wenn sie an Thonerde gebunden ist. Die phosphorsaure Thonerde verhält sich gegen die meisten Reagentien wie reine Thonerde; die saure Auflösung wird durch Ammoniak eben so gefällt, und die gefällte phosphorsaure Thonerde durch ein Uebermaafs einer Auflösung von reinem Kali und durch freie Säure eben so aufgelöst, wie reine Thonerde. Um in der phosphorsauren Thonerde die Gegenwart der Phosphorsäure zu entdecken, löst man sie erst in Chlorwasserstoffsäure auf, setzt darauf so viel von einer Auflösung von reinem Kali hinzu, dafs die dadurch erst gefällte phosphorsaure Thonerde wieder vollständig aufgelöst wird, und fügt dann zu der Auflösung eine Auflösung von Kieselsäure in Kali (sogenannte Kieselfeuchtigkeit). Es wird dadurch die Thonerde in Verbindung mit Kieselsäure und Kali als eine unlösliche gelatinöse Masse entweder sogleich oder nach einer Weile niedergeschlagen. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man dann eine Auflösung von

Chlorcalcium, worauf, wenn Phosphorsäure vorhanden ist, ein Niederschlag von phosphorsaurer Kalkerde entsteht. Besser ist es aber, zu der alkalischen Flüssigkeit, besonders wenn das Kali etwas Kohlensäure enthalten haben sollte, einen sehr kleinen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure hinzuzusetzen, dann Chlorcalcium und etwas Ammoniak zur Sättigung der Säure hinzuzufügen. — Man kann indessen leichter noch die Gegenwart der Phosphorsäure in der phosphorsauren Thonerde auf die Weise finden, dafs man sie in möglichst wenig Salpetersäure auflöst, die Auflösung mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, und darauf mit so viel Ammoniak versetzt, als gerade nur zur Sättigung der freien Säure erfordert wird; es zeigt sich dann der gelbe Niederschlag des salpetersauren Silberoxyds.

Ist die Phosphorsäure mit Metalloxyden verbunden, die aus den mit Ammoniak gesättigten oder übersättigten Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak, aber nicht aus den sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden, also mit den Oxyden des Mangans, des Eisens, des Zinks, des Kobalts, des Nickels und des Urans, so fällt man diese aus ihren Auflösungen in Säuren durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak, nachdem vorher die saure Auflösung mit Ammoniak übersättigt worden ist. Die vom entstandenen Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Chlorwasserstoffsäure etwas sauer, und läfst sie an einem warmen Orte so lange digeriren, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Die Flüssigkeit trennt man dann von dem durch Zerstörung des überschüssig zugesetzten Schwefelwasserstoff-Ammoniaks ausgeschiedenen Schwefel, und sättigt sie durch Ammoniak; besser ist es jedoch, zu der abfiltrirten Flüssigkeit so viel kohlensaures Kali zu setzen, dafs sie noch etwas sauer bleibt und das Lackmuspapier noch sehr deutlich röthet, und dann das Gefäfs längere Zeit an einem warmen Orte stehen zu lassen, damit

das Kohlensäuregas so vollständig wie möglich entweicht, worauf man dann so viel Ammoniak hinzufügt, dafs das Lackmuspapier schwach gebläut wird. Zu dieser Flüssigkeit wird darauf eine Auflösung von Chlorbaryum oder besser noch von Chlorcalcium gesetzt, wodurch ein Niederschlag von phosphorsaurer Baryterde oder Kalkerde entsteht, wenn nämlich Phosphorsäure zugegen, und die Abwesenheit der Arseniksäure und Borsäure, so wie die eines Fluormetalls und organischer Säuren, bestimmt erwiesen ist. — Die Sättigung der sauren Flüssigkeit durch kohlensaures Kali ist deshalb der durch Ammoniak vorzuziehen, weil die phosphorsaure Kalkerde und Baryterde, wie oben schon angeführt worden ist, etwas auflöslich in Flüssigkeiten sind, die Chlorwasserstoff-Ammoniak oder andere ammoniakalische Salze enthalten; in der durch Ammoniak gesättigten Flüssigkeit entsteht daher bisweilen durch eine Auflösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum kein Niederschlag, wenn man nur sehr wenig von der zu untersuchenden phosphorsauren Verbindung angewandt hat. — Man kann indessen sicherer noch die Gegenwart der Phosphorsäure finden, wenn man sich einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde bedient. Die vom Schwefelmetall und vom überschüssigen Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennte Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt und mit einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde versetzt, wozu man so viel freies Ammoniak und Chlorwasserstoff-Ammoniak hinzugesetzt hat, dafs der entstandene Niederschlag von Talkerdehydrat sich vollständig aufgelöst hat. Es entsteht dann ein Niederschlag von basisch phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, welche in Auflösungen von ammoniakalischen Salzen unlöslich ist. — Will man die Gegenwart der Phosphorsäure in der oben genannten Verbindung durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd finden, so mufs man dieselbe in Salpetersäure auflösen, die Auflösung mit Ammoniak übersättigen, mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak

niak das Oxyd als Schwefelmetall fällen, und aus der filtrirten Flüssigkeit den Ueberschufs des Fällungsmittels durch Salpetersäure zerstören. Wenn die Flüssigkeit so lange erwärmt worden ist, dafs sie durchaus nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, so wird sie mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd und gerade mit so viel Ammoniak versetzt, als zur Sättigung der freien Säure nothwendig ist. Es fällt dann gelbes phosphorsaures Silberoxyd. Hat sich in der Auflösung zu viel salpetersaures Ammoniak gebildet, und ist die Menge der darin enthaltenen Phosphorsäure sehr gering, so kann man oft keine Fällung von salpetersaurem Silberoxyd hervorbringen.

Wenn die Phosphorsäure mit einem Metalloxyde verbunden ist, das sich aus den sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall niederschlagen läfst, so fällt man es hierdurch. In der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit verjagt man durch Erhitzen den aufgelösten Schwefelwasserstoff, und untersucht sie dann eben so auf Phosphorsäure, wie es so eben beschrieben worden ist.

Ist die Phosphorsäure mit einem Metalloxyde verbunden, das sich weder aus den sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas, noch aus der mit Ammoniak gesättigten oder übersättigten Auflösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetall fällen läfst, aber in einer Auflösung von Kali unlöslich ist, so kann man wenigstens den gröfsten Theil der Phosphorsäure von dem Metalloxyde dadurch trennen, dafs man die phosphorsaure Verbindung in einer möglichst kleinen Menge Säure auflöst und mit einem Ueberschufs einer Auflösung von Kali kocht. Das Oxyd wird dadurch, gewöhnlich mit der ihm eigenthümlichen Farbe, und mit einem kleinen Theile Phosphorsäure verbunden, gefällt, während der gröfste Theil der Phosphorsäure in der davon abfiltrirten Flüssigkeit mit Kali verbunden enthalten ist. In dieser

findet man die Phosphorsäure auf die oben angeführte Weise. Säuren, die gegen Reagentien ein ähnliches Verhalten wie die Phosphorsäure zeigen, werden auf dieselbe Weise von der mit ihnen verbundenen Base abgeschieden. Auf die angeführte Weise findet man die Gegenwart der Phosphorsäure, wenn sie mit Chromoxyd und Ceroxydul verbunden war; ebenfalls kann man die Phosphorsäure, wenn sie mit Talkerde, Manganoxydul, den Oxyden des Eisens, Nickeloxyd und andern Basen verbunden war, auf diese Weise oft schneller finden, als durch die andern früher erwähnten Methoden.

Ist ein phosphorsaures Salz mit einem schwefelsauren Salze verbunden, wie dies häufig der Fall ist, so kann man, wenn die Basen der Salze Alkalien sind, und sie sich daher im Wasser auflösen, um die Gegenwart der Phosphorsäure zu finden, sich einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde bedienen, und dieselbe mit den Vorsichtsmaafsregeln anwenden, die oben angeführt worden sind.

Um in äufserst kleinen Mengen phosphorsaurer Verbindungen die Phosphorsäure zu finden, verfährt man, nach Thénard und Vauquelin, auf folgende Weise: Man legt auf den Boden einer an einem Ende zugeschmolzenen kleinen Glasröhre etwas metallisches Kalium oder Natrium, und darauf die kleine Menge der auf Phosphorsäure zu untersuchenden Verbindung, von welcher man selbst nur einen halben Milligramm zu haben braucht, doch mufs sie ganz trocken sein. Darauf erhitzt man das Ganze vorsichtig bis zum Glühen, wobei das Kalium oder Natrium die Phosphorsäure zu Phosphorkalium oder Phosphornatrium reducirt. Der Ueberschufs des angewandten Kaliums oder Natriums wird durch etwas Quecksilber fort genommen, welches man in die kleine Glasröhre bringt, und bald darauf abgiefst. Darauf bläst man durch eine feine Röhre behutsam auf die Masse in der Glasröhre, um sie durch die ausgeathmete Luft zu befeuch-

ten. Wenn sie dann herausgenommen wird, riecht sie stark und charakteristisch nach Phosphorwasserstoffgas.

Durch das Löthrohr läfst sich die Phosphorsäure in den festen phosphorsauren Verbindungen, nach Berzelius, auf folgende Weise entdecken: Man schmilzt etwas von der zu untersuchenden Verbindung mit Borsäure auf Kohle zusammen, und schiebt, nachdem das Aufblähen aufgehört hat, ein Stückchen feinen Klaviersaitendraht von Eisen so in die Kugel, dafs er zu beiden Seiten aus derselben hervorragt; darauf erhitzt man dieselbe stark mit der innern Flamme. Die Glasperle wird nach dem Erkalten von der Kohle genommen und auf dem Amboſs, mit Papier bedeckt, durch einen leichten Hammerschlag entzwei geschlagen; hierbei scheidet sich das gebildete Phosphoreisen als ein rundes metallisches Korn ab, das magnetisch und spröde ist, und bei stärkeren Hammerschlägen zerspringt. Auf diese Weise kann ein kleiner Gehalt von Phosphorsäure in der zu untersuchenden Substanz nicht gefunden werden; auch ist es gut, wenn dieselbe keine Schwefelsäure, Arseniksäure oder solche Metalloxyde enthält, die vom Eisen reducirt werden, weil man dann ebenfalls spröde, schmelzbare, dem Phosphoreisen in mancher Hinsicht ähnliche Kügelchen erhalten könnte. Wenn indessen die Substanz längere Zeit mit Borsäure geschmolzen worden ist, so hat diese sowohl die Schwefelsäure, als auch die Arseniksäure als arsenichte Säure verjagt. Es erfordert diese Methode schon einige Uebung im Gebrauch des Löthrohrs. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 111.)

Wird ein festes phosphorsaures Salz mit Schwefelsäure befeuchtet und zwischen einer Zange mit Platinspitzen in die innere Flamme des Löthrohrs gebracht, so wird der äufseren Flamme eine grünliche Farbe mitgetheilt. Diese Methode, um Phosphorsäure durch das Löthrohr zu entdecken, ist von Fuchs angegeben worden (Schweigger's Journal, B. XXIV. S. 130.). Sie giebt

indessen nur in einigen wenigen Fällen ein gutes Resultat; auch ist zu bemerken, dafs borsaure Salze ähnliche Erscheinungen zeigen.

Die phosphorsauren Salze sind feuerbeständig, wenn die Base, mit welcher die Phosphorsäure verbunden ist, feuerbeständig ist. Die meisten von ihnen sind bei höherer Temperatur schmelzbar, besonders die sauren phosphorsauren Verbindungen, welche dann aber in den meisten Säuren unlöslich sind. Sehr viele von ihnen werden durch Kohle beim Glühen zersetzt; in manchen Fällen bildet sich dann ein Phosphormetall, in andern hingegen, besonders wenn ein Ueberschufs von Phosphorsäure vorhanden ist, wird Phosphor sublimirt.

Aus dem, was hier von dem Verhalten der Phosphorsäure gegen Reagentien gesagt worden ist, ersieht man, dafs die Auffindung der Phosphorsäure sehr oft mit vielen Schwierigkeiten verknüpft ist. Man erkennt die Phosphorsäure dadurch mit Bestimmtheit, dafs man in den zu untersuchenden Verbindungen die Abwesenheit anderer Säuren, deren Reactionen mit denen der Phosphorsäure Aehnlichkeit haben, mit Gewifsheit darthut. Nur die Eigenschaft, mit dem Bleioxyd eine Verbindung zu geben, welche nach dem Schmelzen in der Löthrohrflamme beim Erkalten krystallisirt, hat die Phosphorsäure mit keiner andern Säure gemein; ebenfalls ist auch der Phosphorsäure und den phosphorsauren Salzen das Verhalten gegen Kalium eigenthümlich. Hierdurch allein unterscheiden sie sich daher von allen übrigen Substanzen.

---

b. Phosphorichte Säure.

Die phosphorichte Säure wird in ihrem concentrirtesten wasserhaltigen Zustande aus dem flüssigen Chlorphosphor durch Zersetzung vermittelst Wasser und vorsichtigem Abdampfen erhalten. Sie bildet dann eine dicke, syrupartige Flüssigkeit, welche zwar nicht immer, doch unter gewissen

Umständen krystallisiren kann. In Wasser löst sie sich leicht auf, und zwar in jedem Verhältnisse; sie oxydirt sich aber in dieser Auflösung beim Zutritt der Luft langsam und theilweise zu Phosphorsäure. Wird die concentrirteste wasserhaltige phosphorichte Säure in einem kleinen Löffel von Platin oder in andern Gefäfsen über einer kleinen Spirituslampe erhitzt, so entwickelt sie Phosphorwasserstoffgas, welches durch die Erhitzung mit grünlicher Flamme brennt, wobei es zugleich einen weifslichen Rauch ausstöfst. Erhitzt man die Säure in einer kleinen Retorte, so entzündet sich das entwickelnde Phosphorwasserstoffgas nicht von selbst bei der Berührung mit der Luft; es verbreitet einen sehr unangenehmen Geruch, und brennt, wenn es angezündet wird, mit einer starken Flamme, wobei es einen weifsen Rauch ausstöfst; leitet man es in eine salpetersaure Silberoxydauflösung, so bewirkt die kleinste Menge des Gases zuerst eine braune Trübung der Auflösung, und dann einen braunschwarzen Niederschlag, der metallisches Silber ist; in der Flüssigkeit befindet sich dann Phosphorsäure. Bei jeder Erhitzung der wäfsrigen phosphorichten Säure, sowohl auf dem Platinlöffel, als auch in der Retorte, bleibt Phosphorsäure zurück.

Die phosphorichte Säure bildet mit Basen Salze, von denen nur die mit Alkalien leichtlöslich im Wasser sind. Die phosphorichtsauren Salze, welche eine Erde oder ein eigentliches Metalloxyd zur Base haben, sind zwar nicht alle unlöslich in Wasser, doch lösen sie sich meistentheils sehr schwer darin auf. Von freien Säuren werden indessen alle phosphorichtsauren Salze aufgelöst. Diese Auflösungen der phosphorichtsauren Salze in Säuren reduciren, wie die Auflösung der phosphorichten Säure selbst, mehrere leicht reducirbare Metalloxyde. Sie fällen das Gold als Metall aus seiner Auflösung; aus einer Auflösung von Quecksilberchlorid wird durch eine Auflösung von phosphorichter Säure, wenn diese in nicht zu grofser Menge hinzugesetzt wird, ein weifser Niederschlag von Quecksilberchlorür gefällt, der in Chlorwasserstoff-

säure unauflöslich ist, und dessen Menge durch längeres Stehen zunimmt; durch eine gröfsere Menge von phosphorichter Säure, vorzüglich schnell aber durch Erhitzen, wird dieser Niederschlag in metallisches Quecksilber verwandelt. Eine Auflösung eines Kupferoxydsalzes wird ebenfalls durch die phosphorichte Säure, aber nur beim Kochen, reducirt.

In den Auflösungen der neutralen oder alkalischen phosphorichtsauren Salze werden durch Auflösungen von neutralen Salzen der Erden und der Metalloxyde Niederschläge hervorgebracht, die jedoch nicht so unlöslich sind, wie die, welche dadurch in Auflösungen phosphorsaurer Salze bewirkt werden. Sehr häufig entstehen daher diese Fällungen nur dann, wenn die Auflösungen nicht zu verdünnt sind; auch wird die Menge des Niederschlages durch längeres Stehen und durch Aufkochen noch sehr vergröfsert. Von allen phosphorichtsauren Salzen scheint das phosphorichtsaure Bleioxyd das unlöslichste zu sein; daher entsteht schon in sehr verdünnten Auflösungen von phosphorichtsauren Salzen durch die Auflösung von essigsaurem Bleioxyd oder von Chlorblei ein weifser Niederschlag von phosphorichtsaurem Bleioxyd.

Im festen Zustande werden alle phosphorichtsauren Salze durch's Glühen zersetzt und in phosphorsaure Salze verwandelt. Die meisten entwickeln dabei Wasserstoffgas, indem ihr Krystallisationswasser zersetzt wird, und der Sauerstoff desselben die phosphorichte Säure zu Phosphorsäure oxydirt. Die neutralen phosphorichtsauren Salze werden dann durch das Glühen in neutrale phosphorsaure Salze verwandelt. Von dieser Art sind die Verbindungen der phosphorichten Säure mit den feuerbeständigen Alkalien, den Erden und vielen Metalloxyden. Das entweichende Wasserstoffgas enthält sehr geringe Spuren von Phosphorwasserstoffgas, und das gebildete phosphorsaure Salz ist durch eine Spur von Phosphor schwach röthlich oder bräunlich gefärbt, wenn es

auch sonst im reinen Zustande weifs ist. Diese Färbung des entstandenen phosphorsauren Salzes erscheint aber nur nach dem Erkalten; erhitzt man es, so erscheint es farbenlos, und löst man es in Chlorwasserstoffsäure auf, so bleibt eine geringe Spur von einer röthlichen, phosphorhaltigen Substanz ungelöst zurück. — Andere phosphorichtsaure Salze, welche weniger Krystallisationswasser enthalten, werden durch's Glühen in basisch phosphorsaure Salze verwandelt, und es entweicht dabei ein Gemenge von Wasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas, das sich nicht von selbst an der Luft entzündet, aber lebhaft brennt, wenn es angezündet wird, und dabei einen weifsen Rauch ausstöfst. Von dieser Art ist das phosphorichtsaure Bleioxyd. Man kann diese Versuche selbst mit kleinen Mengen von phosphorichtsauren Salzen anstellen, wenn man sie über der Spirituslampe in einer Glasröhre erhitzt, die an einem Ende zugeschmolzen ist, und die man über dem Salze in eine lange Spitze ausgezogen, und diese darauf gebogen hat.

Durch das Löthrohr könnten die phosphorichtsauren Salze auf dieselbe Weise, wie die phosphorsauren Salze, von andern Verbindungen, nach der von Berzelius angegebenen Methode (S. 227.), unterschieden werden.

Die concentrirte phosphorichte Säure verhält sich beim Erhitzen so charakteristisch, dafs sie dadurch mit keiner Säure, von der bisher die Rede gewesen ist, verwechselt werden kann. Eben so ist das Verhalten der phosphorichtsauren Salze beim Glühen in einer Retorte so ausgezeichnet, dafs man sie dadurch leicht von andern Salzen unterscheiden kann.

Eine Verbindung von phosphorichter Säure und Phosphorsäure, welche von vielen Chemikern für eine eigenthümliche Säure gehalten und Unterphosphorsäure

genannt wird, bildet sich beim Zerfliefsen des Phosphors an feuchter Luft. In ihrem concentrirten Zustande verhält sie sich beim Erhitzen, wegen ihres Gehaltes an phosphorichter Säure, wie diese; behandelt man sie mit Basen, so giebt sie phosphorsaure und phosphorichtsaure Salze.

---

c. Unterphosphorichte Säure.

In ihrem concentrirtesten wasserhaltigen Zustande verhält sich die unterphosphorichte Säure der concentrirten phosphorichten Säure so ähnlich, dafs sie wohl kaum von ihr unterschieden werden kann. Sie ist noch nicht krystallisirt erhalten worden. Die Auflösungen von Gold und von Quecksilberchlorid werden durch sie schneller, als durch die phosphorichte Säure, und unter denselben Erscheinungen reducirt; beim Erhitzen verhalten sich die unterphosphorichte Säure und die phosphorichte Säure vollkommen gleich.

Die unterphosphorichte Säure bildet mit allen Basen Salze, die in Wasser auflöslich sind. In den Auflösungen derselben entsteht daher durch Auflösungen von Salzen der Erden und Metalloxyde keine Fällung, aufser wenn eine Reduction des Metalloxyds geschieht; diese erfolgt jedoch nur dann, wenn man zu reiner unterphosphorichter Säure, oder zu der mit einer freien Säure versetzten Auflösung ihrer Salze Gold, Quecksilber, Silber oder Kupferauflösungen setzt. In den Kupferoxydauflösungen findet auch nur dann die Reduction statt, wenn die Auflösungen sehr concentrirt sind und längere Zeit erwärmt werden.

Im festen Zustande werden alle unterphosphorichtsauren Salze durch's Glühen zerstört. Glüht man sie in einer kleinen Retorte auf die Weise, wie es oben, S. 231., bei den phosphorichtsauren Salzen gezeigt worden ist, und bringt die Mündung des kleinen Retortenhalses unter Wasser, so entwickeln die meisten unterphosphoricht-

sauren Salze ein Phosphorwasserstoffgas, das sich zum gröfsten Theile beim Zutritt der Luft von selbst entzündet, bei der Verbrennung einen weifsen Rauch ausstöfst, und auf der Oberfläche des Wassers einen braungelben Phosphorabsatz zurückläfst. Leitet man das Gas durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht durch die kleinste Blase desselben eine braunschwarze Färbung, und durch gröfsere Mengen des Gases eine schwarze Fällung, die durch Stehen oder durch Erhitzen weifs wird und aus reinem Silber besteht; in der Flüssigkeit befindet sich dann Phosphorsäure. Leitet man das Gas durch eine Quecksilberchloridauflösung, so entsteht dadurch eine gelbe Fällung. Bei der durch Glühen bewirkten Zersetzung der unterphosphorichtsauren Salze sublimirt eine geringe Spur von Phosphor, und es bleibt ein neutrales phosphorsaures Salz zurück, das nach dem Erkalten etwas röthlich oder bräunlich erscheint, aber erhitzt farbenlos ist. Auch löst sich dies entstandene neutrale phosphorsaure Salz in Chlorwasserstoffsäure leicht auf, und läfst dabei eine sehr geringe Menge von einer rothen phosphorhaltigen Substanz ungelöst zurück. Auf diese angeführte Weise werden die Verbindungen der unterphosphorichten Säure mit den feuerbeständigen Alkalien, den Erden und den meisten Metalloxyden durch's Glühen zersetzt. Nur die Verbindungen der unterphosphorichten Säure mit Kobalt- und Nickeloxyd zersetzen sich beim Glühen so, dafs ein Gemenge von Wasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas entwickelt wird, welches sich nicht von selbst bei der Berührung mit der Luft entzündet, während saures phosphorsaures Metalloxyd zurückbleibt, das sich nicht, da es geglüht worden ist, in Chlorwasserstoffsäure auflöst, sondern nur nach dem Sieden mit Schwefelsäure in Wasser auflöslich wird.

Die unterphosphorichte Säure kann in ihrem freien Zustande mit keiner andern Säure als mit der phosphorich-

ten Säure verwechselt werden, da sie sich beim Erhitzen mit dieser gleich verhält. Um diese beiden Säuren von einander zu unterscheiden, sättigt man sie vorsichtig mit einem feuerbeständigen Alkali, oder besser mit einer alkalischen Erde, z. B. mit Baryterde, und dampft die Auflösung bis zur Trocknifs ab. Das trockne Salz glüht man dann in einer kleinen Retorte über einer Spirituslampe. Entwickelt sich dabei selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, so war die Säure unterphosphorichte Säure; entwickelt sich aber dabei Wasserstoffgas, das beim Zutritt der Luft sich nicht von selbst entzündet, und angezündet mit blauer Flamme brennt, ohne einen weifsen Rauch auszustofsen, so war die Säure phosphorichte Säure. — Hat man eine gröfsere Menge von der unterphosphorichten Säure, so kann man sie schon dadurch von der phosphorichten Säure unterscheiden, dafs selbst die concentrirte Auflösung derselben, wenn sie mit einem Alkali vorsichtig gesättigt worden ist, keinen Niederschlag mit Auflösungen von Salzen hervorbringt, die eine Erde oder ein Metalloxyd zur Base haben, was bei der phosphorichten Säure der Fall ist.

Die unterphosphorichtsauren Salze unterscheiden sich, mit Ausnahme des unterphosphorichtsauren Kobalt- und Nickeloxyds, dadurch, dafs sie beim Glühen in einer kleinen Retorte selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickeln, so auffallend von allen andern Salzen, dafs sie nicht damit verwechselt werden können.

8. Borsäure.

Die Borsäure bildet in ihrem reinen Zustande ein farbenloses, durchsichtiges und sprödes Glas, das in der Rothglühhitze schmilzt und feuerbeständig ist. Nach dem Schmelzen in Platingefäfsen löst sich die Borsäure etwas schwer in Wasser auf; wird sie dann in heifsem Wasser aufgelöst, so scheiden sich bei dem Erkalten perlmutterglänzende, fettig anzufühlende, schuppige Krystalle vom

Hydrat der Borsäure aus, die im Wasser schwerlöslich sind. Die Auflösung färbt zwar das blaue Lackmuspapier roth, aber das Curcumapapier wird dadurch, wie durch eine alkalische Auflösung, braun gefärbt. Wenn die wäfsrige Auflösung der Borsäure langsam abgedampft wird, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen viel Borsäure. Auch in Alkohol löst sich die Borsäure auf, und theilt dann der Flamme desselben eine grüne Farbe mit, die besonders deutlich zu sehen ist, wenn die Auflösung umgerührt wird, oder wenn der Alkohol beinahe abgebrannt ist. Durch diese Färbung der Alkoholflamme wird die Borsäure am meisten charakterisirt. Dampft man die alkoholische Auflösung der Borsäure ab, so verflüchtigt sich mit den Dämpfen des Alkohols sehr viel Borsäure.

Von den Salzen der Borsäure sind nur die, welche ein Alkali zur Base haben, in Wasser leicht auflöslich. Die Verbindungen der Borsäure mit den Erden und eigentlichen Metalloxyden sind im neutralen Zustande, wenn auch nicht unlöslich, doch meistentheils in Wasser schwerlöslich. Daher entsteht in der neutralen Auflösung der alkalischen borsauren Salze durch neutrale Auflösungen von Salzen, die eine Erde oder ein Metalloxyd zur Base haben, nur dann eine Fällung, wenn die Auflösungen nicht zu verdünnt sind. Dies geschieht z. B., wenn Auflösungen der borsauren Salze mit einer nicht zu verdünnten Auflösung von Chlorbaryum versetzt werden; der entstehende Niederschlag wird vollständig von vielem Wasser aufgelöst: noch leichter löslich ist er in einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, oder im überschüssig hinzugefügten Chlorbaryum. Der Niederschlag, welcher in Auflösungen von borsauren Salzen durch eine Auflösung von Chlorcalcium entsteht, ist im Wasser, und besonders in einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak und von Chlorcalcium, noch auflöslicher als die borsaure Baryterde. Weit schwerlöslicher ist indes-

sen die Fällung, welche in den Auflösungen borsaurer Salze durch eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd entsteht.

Durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entsteht in den concentrirten Auflösungen der borsauren Salze ein weifser Niederschlag von borsaurem Silberoxyd, der sich vollständig und ohne Zersetzung in vielem Wasser auflöst. Durch eine mit vielem Wasser verdünnte Auflösung eines borsauren Salzes entsteht in einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd ein brauner Niederschlag, welcher unlöslich in jeder Menge von hinzugefügtem Wasser ist, aus Silberoxyd besteht und keine Borsäure enthält. Beide Niederschläge, der des borsauren Silberoxyds und des reinen Silberoxyds, sind in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak leicht löslich.

Eine Auflösung von Quecksilberchlorid bringt in den Auflösungen der borsauren Salze einen rothbraunen Niederschlag hervor, welcher aus einer Verbindung von Quecksilberoxyd mit Quecksilberchlorid besteht und keine Borsäure enthält. Er ist in Wasser unlöslich. Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in den Auflösungen der borsauren Salze eine braune Fällung hervor.

Werden auflösliche borsaure Salze durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, so scheiden sich beim Erkalten Krystallschuppen von schwerlöslicher Borsäure ab; diese kann man durch die angeführten Eigenschaften leicht erkennen, doch mufs man vorher die daran haftende freie Schwefelsäure und das entstandene schwefelsaure Salz durch etwas Wasser davon abwaschen.

Befeuchtet man die borsauren Salze im gepulverten Zustande mit einigen Tropfen Schwefelsäure in einem Porcellanschälchen oder in einem Platintiegel, und übergiefst sie darauf mit Alkohol, so brennt dieser, wenn er angezündet wird, mit einer grünen Flamme, die beim

Umrühren besonders deutlich bemerkt werden kann. Es ist hierbei zu bemerken, dafs Chlormetalle, wenn sie mit Schwefelsäure und Alkohol übergossen werden, der Flamme des Alkohols durch Bildung von Chlorwasserstoffäther eine blaugrünliche Farbe mittheilen können, die aber sehr wenig Aehnlichkeit hat mit der, welche durch die Gegenwart von Borsäure entsteht.

Nach Turner entdeckt man durch das Löthrohr die borsauren Salze auf die Weise, dafs man das Salz mit einem Gemenge von einem Theile gepulverten Flufsspaths und $4\frac{1}{2}$ Theilen zweifach schwefelsauren Kali's und etwas Wasser vermischt, und auf Platindraht der Spitze der innern Flamme des Löthrohrs aussetzt. Kurz nach dem Schmelzen erscheint dann eine grüne Farbe um die Flamme, welche aber bald verschwindet und nicht wieder erscheint. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 113.)

Man erkennt die Borsäure am sichersten durch die grüne Farbe, welche der Flamme des Alkohols durch die freie Borsäure und die durch Schwefelsäure zersetzten borsauren Salze mitgetheilt wird.

9. Kieselsäure.

Die Kieselsäure bildet in ihrem reinen Zustande, wenn sie künstlich dargestellt worden ist, ein weifses Pulver, das zwischen den Zähnen knirscht. In der Natur kommt sie krystallisirt als Bergkrystall, und derb als Quarz vor; sie ist dann weifs, oder oft durch sehr geringe Spuren von Manganoxyd oder Eisenoxyd gefärbt. Der Bergkrystall, so wie der Quarz, ritzen das Glas schwach, und sind weicher als Diamant und einige Edelsteine.

Die Kieselsäure ist, so wie sie in der Natur vorkommt, in Wasser und fast allen Säuren unlöslich. Auch die künstlich bereitete Kieselsäure ist nach dem Glühen in Wasser und in den meisten Säuren unlöslich. Sie

kann daher wegen ihrer Unlöslichkeit im Wasser nicht die Kohlensäure aus den Auflösungen der kohlensauren Salze unter Brausen austreiben. Schmilzt man indessen die Kieselsäure mit kohlensauren Alkalien zusammen, so verbindet sie sich mit den Basen, während die Kohlensäure unter Brausen entweicht. Wenn daher fein zertheilte Kieselsäure in schmelzendes kohlensaures Kali oder Natron geschüttet wird, so brauset die Flüssigkeit eben so auf, als wenn die Auflösung einer Säure zu der Auflösung eines kohlensauren Salzes gesetzt wird.

Von den Säuren ist die Fluorwasserstoffsäure die einzige, welche die geglühte, oder die in der Natur vorkommende gepulverte Kieselsäure mit Leichtigkeit auflöst. Je concentrirter die Auflösung der Fluorwasserstoffsäure in Wasser ist, desto leichter geschieht die Auflösung. Ist die Fluorwasserstoffsäure so stark, dafs sie an der Luft raucht, so wird bei der Auflösung der Kieselsäure so viel Wärme frei, dafs das Ganze in's Kochen kommt. Hierbei dürfen aber nur metallene und keine gläserne Gefäfse angewandt werden, weil die im Glas enthaltene Kieselsäure durch die Fluorwasserstoffsäure ebenfalls angegriffen wird.

In ihrem ungeglühten oder wenigstens nicht stark ausgetrockneten Zustande ist die Kieselsäure oft nicht vollkommen unlöslich in Wasser und in Säuren. Wird Kieselsäure aus Chlorkiesel und vorzüglich aus Fluorkiesel durch Wasser abgeschieden, so löst sich etwas davon in dem Wasser auf; das Wasser erhält aber dadurch keinen Geschmack, auch röthet es das Lackmuspapier nicht. In dieser Auflösung kann die Kieselsäure erst erkannt werden, wenn man die Auflösung bis zur Trocknifs abdunstet, und die trockne Masse mit Wasser übergiefst; es löst sich dann die Kieselsäure nicht mehr in demselben auf.

Eine Auflösung von Kali löst die getrocknete, aber nicht geglühte Kieselsäure beim Erhitzen leicht auf. Die

Auflösung gelatinirt beim Erkalten nicht. In Auflösungen von kohlensaurem Kali und Natron löst sich die getrocknete Kieselsäure ebenfalls beim Erhitzen leicht auf; diese Auflösungen erstarren aber nach dem Erkalten zu einer opalisirenden Gallerte, die um so steifer ist und um so schneller sich bildet, je concentrirter die Auflösung ist. Die geglühte Kieselsäure ist ebenfalls in Auflösungen von reinen und kohlensauren feuerbeständigen Alkalien auflöslich, doch schwerer als die ungeglühte.

Von den kieselsauren Verbindungen sind die, welche ein Alkali enthalten und sehr basisch sind, in Wasser auflöslich. Je mehr Kieselsäure diese Verbindungen enthalten, um so schwerer lösen sie sich in kaltem Wasser auf, und wenn sie mit einem grofsen Ueberschusse von Kieselsäure verbunden sind, so widerstehen sie der Einwirkung des Wassers und der Säuren; doch ist die Fluorwasserstoffsäure hiervon ausgenommen. Eine solche Verbindung ist das Glas. Löst man die sehr basischen kieselsauren feuerbeständigen Alkalien in sehr vielem Wasser auf, und übersättigt diese Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure oder einer andern Säure, so entsteht dadurch keine Fällung von Kieselsäure, sondern das kieselsaure Alkali löst sich in der verdünnten Säure auf. Dampft man indessen die saure Flüssigkeit ab, so scheidet sich, wenn die Auflösung bis zu einem gewissen Punkte concentrirt wird, nach dem Erkalten die Kieselsäure als eine durchsichtige Gallerte ab, die viel Aehnlichkeit mit der hat, welche sich beim Erkalten einer Auflösung von thierischem Leim in kochendem Wasser bildet. Uebergiefst man eine solche Kieselgallerte mit Wasser, so scheidet sich zwar der gröfste Theil der Kieselsäure als unlösliche zarte Flocken ab, ein Theil davon löst sich jedoch im Wasser auf, weil die Auflösung des kieselsauren Alkali's in der Säure durch das Abdampfen noch nicht ganz zersetzt worden ist. Dampft man aber die Kieselgallerte weiter bis zur völligen Trockenheit ab, so bleibt nachher

bei der Behandlung mit Wasser die ganze Menge der Kieselsäure ungelöst zurück.

Wenn das basisch kieselsaure Alkali etwas mehr Kieselsäure enthält, sich aber doch noch in Wasser auflöst, so wird aus dieser Auflösung durch Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure ein Theil der Kieselsäure als zarte unlösliche Flocken ausgeschieden, während der andere Theil der Kieselsäure in der sauren Flüssigkeit aufgelöst bleibt; diese bildet beim Abdampfen eine Gallerte, und scheidet sich nicht eher völlig aus, als bis die Auflösung zur völligen Trockenheit abgedampft, und die trockene Masse mit Wasser behandelt worden ist. Je verdünnter die wäfsrige Auflösung eines solchen basisch kieselsauren Alkali's ist, desto weniger Kieselsäure scheidet sich bei der Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure ab. Ist eine solche Auflösung sehr concentrirt, und enthält sie ziemlich viel Kieselsäure, so scheidet sich diese beim Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in solcher Menge aus, dafs die ganze Auflösung zu einem dicken Klumpen gerinnt.

Die basischen Verbindungen der Kieselsäure mit Baryterde, Strontianerde und Kalkerde verhalten sich ähnlich wie die basischen kieselsauren Alkalien, wenigstens gegen Säuren. Behandelt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, so wird dadurch die gröfste Menge der Kieselsäure ausgeschieden, aber ein Theil derselben bleibt aufgelöst, und bildet, wenn die saure Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt wird, eine Gallerte; auch scheidet sie sich erst vollkommen ab, wenn die Gallerte bis zur Trocknifs abgedampft, und die trockne Masse mit Wasser behandelt wird.

Die andern Verbindungen der Kieselsäure mit Basen sind in Wasser unlöslich. Hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Säuren können sie in zwei Klassen getheilt werden; einige von ihnen werden nämlich durch stärkere Säuren, z. B. durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure,

säure, zersetzt; die andern aber widerstehen der Einwirkung der stärksten Säuren.

Bei den Verbindungen der Kieselsäure mit Basen, welche sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen lassen, geschieht die Zersetzung auf verschiedene Weise. Uebergiefst man die fein zerriebene Verbindung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in der Kälte, so zersetzt sie sich oft plötzlich; es wird dabei viel Wärme frei, und das Ganze erstarrt zu einem gelatinösen Klumpen. Wird dann Wasser hinzugesetzt, so lösen sich die Basen, welche früher mit der Kieselsäure verbunden waren, als Chlormetalle, auf, während die Kieselsäure als zarte Flokken zurückbleibt. Von dieser Art sind besonders mehrere in der Natur vorkommende kieselsaure Verbindungen, die Zeolithe genannt werden. Unter diesen gehören vorzüglich diejenigen hieher, die Krystallisationswasser enthalten; doch werden diese in den meisten Fällen fast gar nicht von der Chlorwasserstoffsäure angegriffen, wenn sie vorher geglüht worden sind. Oft hingegen werden die feinzerriebenen kieselsauren Verbindungen nur durch längere Digestion mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, ohne dafs sich dabei ein gelatinöser Klumpen oder eine Gallerte bildet; die Kieselsäure scheidet sich als ein zartes Pulver aus der Chlorwasserstoffsäure ab.

Diejenigen kieselsauren Verbindungen, welche der Einwirkung der Säuren widerstehen, werden im fein zertheilten Zustande durch Glühen mit dem Dreifachen ihres Gewichtes an kohlensaurem Kali oder Natron, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, zersetzt. Man mengt das Pulver mit dem gepulverten kohlensauren Alkali in einem Platintiegel, und glüht es darin. Enthält die Verbindung viel Kieselsäure, so bekömmt man nach dem Glühen eine geschmolzene Masse; enthält sie weniger, so ist die Masse nach dem Glühen nur zusammengesintert. Behandelt man sie mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so lö-

sen sich die Basen, die mit der Kieselsäure verbunden waren, in derselben auf, während der gröfste Theil der Kieselsäure sich ausscheidet; ein Theil davon bleibt aber aufgelöst, und bildet bei dem Abdampfen der sauren Flüssigkeit bei einer gewissen Concentration eine Gallerte. Wenn indessen nur sehr wenig Kieselsäure in der Verbindung enthalten ist, so kann sich oft die ganze geglühte Masse in der verdünnten Chlorwasserstoffsäure auflösen.

Viele kieselsaure Verbindungen scheinen im Anfange durch Säuren nicht angegriffen zu werden; wenn man sie aber längere Zeit damit digerirt, so werden sie doch dadurch zersetzt, besonders wenn man zur Zersetzung Schwefelsäure nimmt, die mit wenigem Wasser verdünnt worden ist. Die Schwefelsäure zersetzt bei längerer Digestion fast alle kieselsaure Verbindungen.

Einige wenige kieselsaure Verbindungen werden weder durch Säuren, noch durch Glühen mit kohlensaurem Alkali vollständig zersetzt. Die Zersetzung derselben geschieht nur, wenn man sie in sehr fein gepulvertem Zustande mit dem Dreifachen des Gewichts an reinem Kali mengt und in einem Silbertiegel glüht.

Von den in der Natur vorkommenden kieselsauren Verbindungen werden folgende durch Chlorwasserstoffsäure vollständig zersetzt: Apophyllit, Natrolith, Scolezit, Mesolith, Mesole, Analcim, Laumonit, Kaliharmoton, Leucit, Elaeolith, Brewsterit, Sodalith, Cronstedtit, Ilvait, Gehlenit, Scapolith, Tafelspath, Nephelin, Chabasit, Pectolith, Okenit, Davyn, Gadolinit, Allophan, Helvin, Datholith, Botryolith, Haüyn, Nosian, Lasurstein, Eudialith, Orthit, Kieselzinkerz, Dioptas, Meerschaum; Kieselmalachit, Stilbit, Epistilbit, Heulandit, Anorthit, Titanit (Sphen), Pyrosmalith, Cerit, Cerin, Uranpecherz. Die erstgenannten dieser Verbindungen bilden, im gepulverten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, eine Gallerte, was bei den 10 letzten nicht der Fall ist, von denen einige nur im sehr fein gepulverten Zustande durch lange fortgesetzte

und sehr heifse Digestion vollständig zerlegt werden. Die meisten von ihnen, jedoch nicht alle, widerstehen der Einwirkung der Säuren, wenn sie geglüht worden sind. Einige, aber besonders nur einige von den letztgenannten, werden auch nach dem Glühen durch Säuren zersetzt.

Folgende in der Natur vorkommende Verbindungen widerstehen der Einwirkung der Säuren entweder ganz, oder werden doch im gepulverten Zustande schwer durch dieselben zerlegt, so dafs man sich zur Zersetzung derselben ihrer nicht bedienen darf; sie müssen durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali zerlegt werden: Feldspath, Albit, Rhyacolith, Petalit, Spodumen, Natronspodumen, Labrador, Andalusit, Barytharmoton, Olivin, Prehnit, Rothbraunsteinerz, Glimmer, Lepidolith, Talk, Chlorit, Pinit, Achmit, Amphibol, Anthophyllit, Pyroxen, Diallage, Schillerstein, Epidot, Idocras, Granat, Dichroit, Staurolith, Smaragd, Euclas, Turmalin, Axinit, Topas, Chondrodit, Picrosmin, Karpholith, Speckstein, Serpentin, Bimsstein, Obsidian, Pechstein.

Zu diesen gehören auch die verschiedenen Arten von künstlichem Glas und die sogenannten künstlichen Edelsteine.

Von den kieselsauren Verbindungen, welche der Einwirkung der Säuren und auch dem Schmelzen mit kohlensaurem Alkali widerstehen, und nur durch Glühen mit reinem Kali vollständig zerlegt werden, finden sich nur drei in der Natur; nämlich: Zircon, Cyanit und Cymophan.

Vor dem Löthrohr erkennt man die Kieselsäure daran, dafs sie sich in einer Perle von Phosphorsalz fast gar nicht, oder nur in höchst geringer Menge, selbst nach sehr langem Blasen, auflöst. Während des Blasens schwimmt die Kieselsäure in der flüssigen Kugel, und bildet eine durchscheinende, aufgeschwollene Masse, die man besser während des Schmelzens als nach dem Erkalten sehen kann. Wird eine kieselsaure Verbindung

mit dem Phosphorsalz vor dem Löthrohr behandelt, so lösen sich die Basen in demselben auf, und die abgeschiedene Kieselsäure schwimmt in der Perle. — In Borax löst sich hingegen die Kieselsäure vollkommen, aber nur sehr langsam auf. — Mit Soda schmilzt die Kieselsäure auf der Kohle vor dem Löthrohre zu einer ganz klaren Perle, wobei sich Kohlensäuregas unter Brausen entwickelt. Es giebt nur wenige Substanzen, welche vor dem Löthrohr mit Soda zu einer Perle zusammenschmelzen; von diesen bildet nur die Kieselsäure ein durchsichtiges, klares, farbenloses Glas mit Soda, wodurch sie leicht erkannt werden kann. Auch wenn die Kieselsäure eine geringe Menge von einer Erde enthält, so schmilzt sie noch mit Soda zu einem klaren Glase zusammen. Dies ist z. B. bei dem Feldspath der Fall. Je mehr eine kieselsaure Verbindung aber Erden, oder überhaupt nicht alkalische Basen enthält, eine um so unschmelzbarere Verbindung giebt sie mit Soda, und zwar vorzüglich, wenn man von dieser viel hinzusetzt. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 114.)

Die Kieselsäure unterscheidet sich von andern Substanzen dadurch, dafs sie wenigstens im geglühten Zustande in allen Säuren, aufser in Fluorwasserstoffsäure, unauflöslich ist. Am sichersten kann man sie in ihren Verbindungen vor dem Löthrohr durch ihr Verhalten gegen Phosphorsalz und Soda erkennen, und von allen andern Substanzen unterscheiden.

10. Tantalsäure.

Die Tantalsäure bildet in ihrem reinen Zustande ein weifses, unschmelzbares Pulver, das befeuchtetes Lackmuspapier nicht röthet. Sie ist in Säuren und in Auflösungen von Alkalien ganz unauflöslich. In reinem Kali löst sie sich aber auf, wenn sie damit geschmolzen wird; sie treibt dann auch aus den kohlensauren feuerbeständi-

gen Alkalien die Kohlensäure unter Brausen aus, und verbindet sich mit denselben. Auch vom zweifach schwefelsauren Kali wird sie aufgelöst, wenn man sie damit zusammenschmilzt. Behandelt man die mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzene Tantalsäure mit Wasser, so bleibt die Säure als Hydrat ungelöst zurück.

Das Hydrat der Tantalsäure ist ein in Wasser unlösliches Pulver, das aber das Lackmuspapier röthet, wenn es im feuchten Zustande darauf gelegt wird. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in sehr geringer Menge auf, doch wird es aus dieser Auflösung durch Wasser wiederum gefällt. Von Fluorwasserstoffsäure wird es ganz aufgelöst, aber alle andere Säuren lösen nur sehr geringe Mengen davon auf. Von einer Auflösung von zweifach oxalsaurem Kali wird das Hydrat der Tantalsäure in ziemlich grofser Menge gelöst, wenn es damit gekocht wird. In dieser Auflösung bewirkt eine Auflösung von Kaliumeisencyanür einen gelben, und Galläpfeltinctur einen oraniengelben Niederschlag.

Das Hydrat der Tantalsäure ist in einer Auflösung von Kali auflöslich. Wird daher geglühte Tantalsäure mit reinem Kali in einem Silbertiegel geschmolzen, so löst sich die geschmolzene Masse in Wasser auf. Aus dieser Auflösung wird die Tantalsäure durch Chlorwasserstoffsäure und andere Säuren gefällt, und durch einen Ueberschufs derselben nicht wieder aufgelöst. Wenn aber die Tantalsäure mit feuerbeständigen kohlensauren Alkalien zusammengeschmolzen worden ist, so löst sich das entstandene tantalsaure Kali nicht in Wasser auf, weil es in dem überschüssigen kohlensauren Alkali unlöslich ist; hat man aber dies durch kaltes Wasser fortgeschafft, so kann man das tantalsaure Alkali in kochendem Wasser auflösen. Aus dieser Auflösung wird die Tantalsäure schon durch die Kohlensäure der Luft abgeschieden.

Das Hydrat der Tantalsäure wird durch Schwefel-

wasserstoff-Ammoniak nicht verändert. Setzt man zu der Auflösung der Tantalsäure in zweifach oxalsaurem Kali Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so wird die Tantalsäure durch das Ammoniak gefällt, während Schwefelwasserstoffgas entweicht.

Vor dem Löthrohre wird die Tantalsäure vom Phosphorsalz zu einem klaren Glase aufgelöst, wodurch sie sich von der Kieselsäure unterscheidet. In Borax löst sie sich zu einem farbenlosen klaren Glase auf, doch wird dies milchweifs, entweder schon beim Erkalten, oder wenn es nach dem Erkalten von Neuem ganz gelinde erhitzt wird; hierdurch unterscheidet sie sich ebenfalls von der Kieselsäure. Mit Soda verbindet sich die Tantalsäure unter Brausen, wird aber dadurch auf Kohle nicht reducirt. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 83.)

Die Tantalsäure unterscheidet sich von vielen Substanzen dadurch, dafs sie im geglühten Zustande in allen Auflösungsmitteln unauflöslich ist. Am besten aber unterscheidet man sie von allen Substanzen dadurch, dafs sie sich in Wasser auflöst, wenn sie mit reinem Kali geschmolzen worden ist, und dafs in dieser alkalischen Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure ein Niederschlag von Tantalsäure bewirkt wird, der sich in einem Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure nicht wieder auflöst. Von der Kieselsäure kann sie noch durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre unterschieden werden.

11. Titansäure.

Die Titansäure bildet in ihrem reinen Zustande ein weifses Pulver, wenn sie durch Glühen von wasserhaltiger Titansäure, die man durch Kochen aus ihrer Auflösung in Chlorwasserstoffsäure gefällt hat, bereitet worden ist. Hat man sie aber aus ihrer Auflösung durch ein Alkali gefällt, und dann geglüht, so bildet sie zusammen-

hängende Klumpen von schwach hellbräunlicher Farbe und starkem Glanze. Bisweilen ist die Titansäure gelblich oder röthlich gefärbt, sie enthält dann aber eine geringe Spur von Eisenoxyd. Beim Erhitzen färbt sich die Titansäure citronengelb, doch verliert sie diese Farbe beim Erkalten und wird wieder weifs.

Die geglühte Titansäure ist in allen Säuren unauflöslich. Wird sie mit reinen oder kohlensauren feuerbeständigen Alkalien geglüht, so verbindet sie sich damit, und treibt aus letztern die Kohlensäure unter Brausen aus. Die geschmolzene Verbindung ist krystallinisch. Das Wasser löst in dieser Verbindung das überschüssige Alkali auf, und läfst saures titansaures Alkali ungelöst zurück. Dies löst sich in Chlorwasserstoffsäure auf, wenn man es bei höchst gelinder Wärme damit digerirt. Kocht man aber diese saure Auflösung nach Verdünnung mit Wasser anhaltend, so wird dadurch der gröfste Theil der Titansäure als ein weifser schwerer Niederschlag gefällt. Beim Filtriren dieses Niederschlages läuft die Flüssigkeit so lange klar durch's Papier, als sie noch sauer ist; süfst man aber die erhaltene Titansäure mit reinem Wasser aus, so geht dies milchicht durch's dickste Papier und nimmt alle Titansäure mechanisch mit sich fort, so dafs, wenn man das Aussüfsen fortsetzt, endlich nichts davon auf dem Filtrum bleibt. Die aus den Auflösungen der titansauren Alkalien in Chlorwasserstoffsäure durch's Kochen gefällte Titansäure ist in Säuren nur höchst wenig auflöslich; wird hingegen aus dieser Auflösung die Titansäure durch Ammoniak gefällt, so läfst sie sich gut filtriren, und löst sich in Säuren wieder vollkommen auf, wenn sie mit kaltem Wasser ausgesüfst worden ist. Hat man sie indessen mit heifsem Wasser ausgesüfst, so ist sie nicht ganz vollständig in Säuren auflöslich.

In der Auflösung der titansauren Alkalien in Chlorwasserstoffsäure werden weifse voluminöse Niederschläge von wasserhaltiger Titansäure gebildet durch Auflösungen

von Kali, Ammoniak, einfach und zweifach kohlensaurem Kali und kohlensaurem Ammoniak. In einem Uebermaafse der Fällungsmittel sind diese Niederschläge nicht auflöslich, wohl aber wird die auf diese Weise gefällte Titansäure durch einen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure vollkommen wieder aufgelöst, wenn sie nicht mit heifsem Wasser ausgesüfst worden ist. In den kohlensauren Alkalien löst sich zwar eine kleine Quantität von Titansäure auf, doch ist diese so gering, dafs sie bei qualitativen Untersuchungen nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Wenn die Auflösung der titansauren Alkalien in Chlorwasserstoffsäure nicht zu viel freie Säure enthält, wie z. B., wenn man sie auf die Weise bereitet hat, dafs bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure ein Theil der titansauren Alkalien unaufgelöst geblieben, und von der mit Wasser verdünnten Auflösung abfiltrirt worden ist, so entstehen weifse Niederschläge, wenn verdünnte Schwefelsäure, Arseniksäure, Phosphorsäure, Weinsteinsäure, besonders aber Oxalsäure hinzugesetzt wird. Es bestehen diese Niederschläge aus Titansäure, verbunden mit der zur Fällung angewandten Säure. Sie werden durch ein Uebermaafs der hinzugefügten Säure, so wie auch durch freie Chlorwasserstoffsäure, vollständig wieder aufgelöst, doch gebraucht der Niederschlag der oxalsauren Titansäure eine nicht ganz unbedeutende Menge von Chlorwasserstoffsäure, um aufgelöst zu werden. — Andere Säuren, wie Salpetersäure, Essigsäure und Bernsteinsäure, bringen keine Fällungen in den Auflösungen der titansauren Alkalien in Chlorwasserstoffsäure hervor.

Enthält eine Auflösung von titansaurem Alkali in Chlorwasserstoffsäure so wenig Chlorwasserstoffsäure wie nur möglich, so wird in derselben durch Galläpfeltinctur ein oranienrother Niederschlag von gerbstoffsaurer Titansäure bewirkt. Wird Titansäure, die durch's

Kochen aus ihrer Auflösung gefällt worden ist, mit Galläpfeltinctur übergossen, so färbt sie sich oranienroth oder braungelb.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in den sauren Auflösungen der Titansäure eine schmutzig dunkelgrüne Fällung von Titaneisencyanür hervor.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in den sauren Auflösungen der titansauren Alkalien keinen Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt, wenn es im Uebermaafs zu sauren Auflösungen der titansauren Alkalien gesetzt wird, einen weifsen Niederschlag von Titansäure, während Schwefelwasserstoffgas entweicht. Enthält indessen die Auflösung auch nur eine Spur von Eisenoxyd, so ist die Fällung grau oder schwarz.

Stellt man eine Stange metallischen Zinks in die Auflösung des titansauren Alkali's in Chlorwasserstoffsäure, so färbt sich die Flüssigkeit blau, und bleibt im Anfange klar, während durch die freie Säure Wasserstoffgas entwickelt wird. Nach längerer Zeit setzt sich ein blauer Niederschlag ab, der nach und nach weifs wird. Nimmt man das Zink fort, wenn die blaue Flüssigkeit noch klar ist, und setzt dann zu dieser einen Ueberschufs einer Auflösung von Kali oder Ammoniak, so entsteht ein blauer Niederschlag, der sich nach und nach weifs färbt, während Wasserstoffgas entwickelt wird. Wenn die Titansäure durch Kochen aus ihrer Auflösung gefällt worden ist und man ein Stück Zink in die Fällung legt, so bekömmt sie eine blaue Farbe, die vom Zinke ausgeht. — Enthält eine Auflösung nur eine geringe Menge von Titansäure, so wird sie durch Zink nicht blau. — Aehnlich dem Zink verhält sich metallisches Eisen und Zinn.

Die Verbindungen der Titansäure mit Basen scheinen alle, so weit wir sie kennen, wenigstens im sehr fein geschlämmten Zustande, selbst nach dem Glühen, in con-

centrirter Chlorwasserstoffsäure auflöslich zu sein. Durch Erwärmen wird das Auflösen beschleunigt, doch darf nur eine sehr mäfsige Hitze angewandt werden, weil sonst dadurch die aufgelöste Titansäure könnte gefällt werden, die sich dann nicht mehr in Chlorwasserstoffsäure auflöst.

In vielen titansauren Verbindungen kann man bei Untersuchungen die Gegenwart der Titansäure, so wie manchmal auch die Gegenwart der mit ihr verbundenen Basen, leicht übersehen. In den Verbindungen der Titansäure mit den Alkalien und den alkalischen Erden findet man die Gegenwart letzterer, nachdem aus der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure die Titansäure durch Ammoniak gefällt worden ist, in der von derselben abfiltrirten Flüssigkeit. Wenn aber die Titansäure mit solchen Basen verbunden ist, die aus der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure ebenfalls durch Alkalien gefällt werden, so ist es manchmal schwer, die Titansäure von denselben auch nur auf solche Weise zu trennen, dafs ihre Natur mit Genauigkeit untersucht werden kann. Sind diese Basen von der Art, dafs sie aus ihrer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden können, so werden sie dadurch von der Titansäure getrennt; in der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit erkennt man dann leicht die Gegenwart der Titansäure. Sind die Basen hingegen von der Art, dafs sie nur aus neutralen oder alkalischen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle gefällt werden können, wie z. B. das Eisenoxydul und Eisenoxyd, mit welchen die Titansäure sehr häufig in der Natur vorkömmt, so geht es wohl häufig an, dafs man bei qualitativen Analysen die Titansäure aus der Auflösung der Verbindung in Chlorwasserstoffsäure durch's Kochen fällt, und sie dann weiter untersucht; wenn aber nur kleine Mengen von Titansäure in der Verbindung enthalten sind, so werden sie durch's Kochen nicht mehr niedergeschlagen. Man mufs dann zu der Auflösung der Verbindung in Chlor-

wasserstoffsäure die Auflösung einer nicht flüchtigen organischen Substanz setzen, wodurch sowohl die Titansäure, als auch die meisten Basen, wie man aus dem Vorhergehenden wird ersehen haben, die Eigenschaft verlieren, durch Alkalien gefällt zu werden. Hierzu pafst am besten eine Auflösung von Weinsteinsäure. Wenn diese hinzugesetzt worden ist, übersättigt man die Auflösung mit Ammoniak, wodurch nun nichts gefällt wird, und fällt aus dieser ammoniakalischen Lösung das Metalloxyd durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetall. In der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit kann man die Gegenwart der Titansäure nur auf die Weise finden, dafs man die Auflösung bis zur Trocknifs abdampft, und die trockne Masse so lange beim Zutritt der Luft glüht, bis die ammoniakalischen Salze verjagt und alle Kohle der Weinsteinsäure verbrannt worden ist. Es bleibt dann die Titansäure zurück. Das Verbrennen geschieht, wenn man eine grofse Menge der trocknen Masse erhalten hat, am besten in einer kleinen Platinschale, die man in die Muffel eines kleinen Probierofens stellt; bei kleineren kann dies in einem Platintiegel geschehen.

Wenn aber die Base, mit welcher die Titansäure verbunden ist, sich durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht in ein unlösliches Schwefelmetall verwandeln läfst, so ist die Trennung derselben von der Titansäure selbst für qualitative Untersuchungen oft mit der gröfsten Schwierigkeit verbunden, zumal da die Titansäure in Verbindung mit einigen Basen häufig manche Eigenschaften erhält, die derselben sonst fehlen. Dies ist vorzüglich der Fall bei der Verbindung der Titansäure mit der Zirconerde, welche auch in der Natur vorkommt. Hat man diese Verbindung in Schwefelsäure aufgelöst, und erhitzt sie bis zum Kochen, nachdem sie mit Wasser verdünnt worden ist, so wird dadurch wenig oder fast gar keine Titansäure gefällt, obgleich die Titansäure aus einer verdünnten schwefelsauren Auflösung, wenn sie allein darin

enthalten ist, durch's Kochen vollständig gefällt wird. In einer Auflösung beider Substanzen entsteht gleichfalls durch eine Auflösung von Kaliumeisencyanür gar keine Fällung. Die Zirconerde kann auch selbst aus solcher Auflösung durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kali nicht frei von Titansäure gefällt werden, obgleich eine Auflösung von reiner Titansäure nicht dadurch niedergeschlagen wird; aus der Auflösung der Zirconerde und der Titansäure fällt schwefelsaures Kali schwefelsaure Titansäure. Die einzige Methode, deren man sich bedienen kann, um bei einer qualitativen Untersuchung beide von einander so zu trennen, dafs sie einzeln geprüft werden können, ist die von Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. III. S. 208.). Man fällt nach dieser beide aus der Auflösung durch Ammoniak, glüht den Rückstand, und schmilzt ihn in einem Platintiegel mit zweifach schwefelsaurem Kali. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser digerirt, und die dadurch ungelöste Verbindung von Titansäure und Zirconerde mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Diese löst vorzüglich nur Zirconerde auf, die in der Auflösung erkannt werden kann, während die Titansäure ungelöst zurückbleibt.

Von andern Basen, die in einer Auflösung von Kali auflöslich sind, wie Thonerde und Beryllerde, mufs man die Titansäure durch dieses Mittel zu trennen suchen; sind aber die Basen unlöslich in einer Auflösung von Kali, so mufs man versuchen, die Titansäure durch's Kochen von ihnen zu scheiden.

Durch das Löthrohr erkennt man die Titansäure und die Verbindungen der Titansäure mit solchen Basen, welche die Flüsse nicht färben, daran, dafs sie, in Phosphorsalz aufgelöst, dem Glase, wenn sie längere Zeit damit in der innern Flamme behandelt werden, eine blaue, oder vielmehr violette Farbe mittheilen, die sich erst deutlich bei der vollständigen Abkühlung zeigt. Bei manchen titansauren Verbindungen wird ein anhaltendes Blasen

mit der innern Flamme erfordert, um nach der Abkühlung die blaue Färbung der Perle zu erhalten. Durch einen Zusatz von Zinn erhält man die blaue Färbung schneller. In der äufsern Flamme verschwindet die blaue Farbe der Perle. Enthält die Titansäure Eisen, so bekömmt die Perle in der innern Flamme nach dem Erkalten eine blutrothe Farbe. — Mit Borax bildet die Titansäure in der äufsern Flamme ein farbenloses Glas, das durch erneuertes Erhitzen milchweifs wird. Durch die innere Flamme wird das Glas gelb, und durch längeres Blasen erhält es nach dem Erkalten eine violette, und bei gröfseren Mengen von Titansäure eine dunkelschwarzblaue Farbe; durch erneuertes Erhitzen wird das Glas lichtblau und emailartig. Mehrere titansaure Verbindungen, wie der in der Natur vorkommende Titanit (Sphen), geben mit Borax in der innern Flamme kein blaues Glas, wohl aber mit Phosphorsalz. — Mit Soda schmilzt die Titansäure auf der Kohle unter Brausen zu einem gelben Glase, das beim Erkalten weifsgrau und undurchsichtig wird. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 84.)

Die Titansäure läfst sich dadurch, dafs sie mit Phosphorsalz nur in der innern Flamme eine blaue oder violette Farbe giebt, nicht mit den Oxyden des Mangans und des Kobalts verwechseln, da die ersteren nur in der äufsern Flamme, die letzteren sowohl in der äufsern, als auch in der innern Flamme dem Phosphorsalz violette oder blaue Farben mittheilen.

Die Titansäure unterscheidet man von andern Substanzen sehr gut dadurch, dafs sie aus ihren Auflösungen durch's Kochen gefällt, und dadurch fast unlöslich in Chlorwasserstoffsäure wird; ferner dadurch, dafs sie durch Zink in ihren Auflösungen und im gefällten Zustande eine blaue Farbe annimmt, vorzüglich aber durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr. Hierdurch läfst sich wenigstens

die Titansäure auch meistentheils in solchen Verbindungen erkennen, deren andere Bestandtheile schwieriger darin zu entdecken sind.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen, besonders von Weinsteinsäure, verhindert die Fällung der Titansäure aus der Auflösung ihrer Verbindungen in Chlorwasserstoffsäure durch Alkalien gänzlich. Auch kann sie aus solchen Auflösungen, sie mögen sauer sein oder einen Ueberschufs von Alkali enthalten, nicht durch Kochen gefällt werden.

12. Säuren des Antimons.

a. Antimonsäure.

Die Antimonsäure ist in ihrem reinen Zustande gelb; als Hydrat hat sie eine weifse Farbe. Erhitzt man sie stark, so verliert sie einen Theil des Sauerstoffs, verwandelt sich in antimonichte Säure und wird weifs. Wenn man daher das Hydrat der Antimonsäure erhitzt, so wird es bei der ersten Einwirkung der Hitze gelb, indem es Wasser abgiebt, bei stärkerer Hitze aber wieder weifs, indem es Sauerstoff verliert. Wenn man daher die Antimonsäure in einer kleinen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre glüht, deren offnes Ende in eine feine Spitze ausgezogen worden ist, so entzündet sich ein glimmender Holzspahn, der an das Ende der Glasröhre gehalten wird, von selbst, und brennt mit lebhafter Flamme fort. In einer kleinen Glasretorte kann die Antimonsäure nicht vollständig in antimonichte Säure verwandelt werden; sie zeigt daher nach dem Glühen in der Mitte noch gelbliche Stellen, die aber beim Glühen in einem Platintiegel sich verlieren.

Das Antimonsäurehydrat ist im Wasser unlöslich, löst sich aber, wiewohl schwer, durch's Erhitzen in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf. Die Auflösung trübt sich, wenn sie mit Wasser vermischt wird. Wird die Auf-

lösung mit einem Male mit vielem Wasser vermischt, so trübt sich die Flüssigkeit im Anfange wenig, setzt aber nach einiger Zeit eben so viel von einem weifsen Niederschlage ab, als wenn sie nach und nach mit Wasser gemischt worden wäre. — In Salpetersäure ist die Antimonsäure und das Hydrat derselben unauflöslich.

Auf trocknem Wege wird aus den feuerbeständigen kohlensauren Alkalien die Kohlensäure durch Antimonsäure ausgetrieben, wenn Antimonsäure damit geschmolzen wird.

Nicht nur Antimonsäurehydrat, sondern selbst auch trockne Antimonsäure röthet das befeuchtete blaue Lackmuspapier.

Die Antimonsäure bildet mit allen Basen Salze, welche theils ganz unlöslich, theils schwerlöslich sind. Selbst die Verbindungen derselben mit den Alkalien gehören zu den schwerlöslichen. Wird das Antimonsäurehydrat mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali übergossen, so verbindet sich zwar das Kali mit der Säure, aber es wird selbst durch vieles Alkali und vieles Wasser nicht alles von der gebildeten Verbindung aufgelöst. Dasselbe ist der Fall, wenn eine Auflösung von reinem Kali dazu angewandt wird. In Auflösungen der Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure werden auch durch Auflösungen von Kali, von Ammoniak, von einfach und besonders von zweifach kohlensaurem Kali weifse Niederschläge hervorgebracht, von welchen ein Uebermaafs des Fällungsmittels zwar viel, aber nicht alles auflöst. Am leichtesten läfst sich noch durch einen Ueberschufs von einer Auflösung von reinem Kali die durch dieselbe hervorgebrachte Fällung vollständig auflösen. Eine solche Auflösung der Antimonsäure in Kali kann, ohne dafs sie getrübt wird, mit Wasser verdünnt werden. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure aber, und fast alle andern Säuren, selbst ein Strom von Kohlensäuregas, fällen daraus die Antimonsäure als Antimonsäurehydrat.

Wird die Antimonsäure mit reinem oder kohlensaurem Kali geschmolzen, so bleibt bei Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser ein Theil von der Verbindung der Antimonsäure mit Kali ungelöst, während ein anderer Theil davon aufgelöst wird. Diese Auflösung verhält sich gegen Säuren wie eine Auflösung des Antimonsäurehydrats in Kali. Nach Berzelius besteht der im Wasser gelöste Theil aus basisch antimonsaurem Kali, während der im Wasser ungelöste Theil saures antimonsaures Kali ist. Die durch verdünnte Säuren aus einer Auflösung der Antimonsäure in Kali gefällte Verbindung ist gleichfalls saures antimonsaures Kali. Wird Antimon oder Schwefelantimon mit einem Ueberschufs von salpetersaurem Kali verpufft, und die Masse mit Wasser behandelt, so bilden sich dieselben Verbindungen.

Die meisten Verbindungen der Antimonsäure mit Basen werden durch Salpetersäure zersetzt. Diese löst die Base auf und läfst die Antimonsäure ungelöst zurück. Ist aber die antimonsaure Verbindung geglüht worden, wobei häufig eine Feuererscheinung statt findet, so kann sie meistentheils durch Säuren nicht mehr zersetzt werden.

Am meisten charakterisirend für die Antimonsäure ist, dafs in der Auflösung derselben in Chlorwasserstoffsäure durch Schwefelwasserstoffwasser, oder durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, ein oraniengelber Niederschlag gefällt wird, der durch einen starken Stich in's Gelbe sich von dem unterscheidet, der in sauren Auflösungen von Antimonoxyd durch Schwefelwasserstoffgas gebildet wird. Schwefelwasserstoff-Ammoniak löst diesen Niederschlag leicht auf. Durch Zusatz einer verdünnten Säure wird er wiederum erzeugt; er hat dann aber eine blassere Farbe als vorher, welche oft ganz gelb erscheint, wenn zugleich durch die Zersetzung des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks viel Schwefel gefällt worden ist.

Eine Stange metallischen Zinks fällt das Anti-

mon

mon aus der Auflösung der Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure, aber nicht vollständig, als ein schwarzes Pulver.

Vor dem Löthrohr verhält sich die Antimonsäure wie die antimonichte Säure, in welche sie durch die erste Einwirkung der Hitze verwandelt wird.

Durch den oraniengelben Niederschlag, den Schwefelwasserstoffgas in sauren Auflösungen der Antimonsäure hervorbringt, kann dieselbe leicht erkannt und mit keiner andern Substanz, als mit den andern Oxydationsstufen des Antimons, verwechselt werden. Wie sie von diesen unterschieden werden kann, wird weiter unten bei der antimonichten Säure gezeigt werden.

Nicht flüchtige organische Substanzen, besonders Weinsteinsäure, verhindern, dafs die Auflösung der Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure durch Wasser und durch reine und kohlensaure Alkalien gefällt wird. Die Bildung des oraniengelben Niederschlages vermittelst Schwefelwasserstoffgas wird aber nicht dadurch gehindert.

---

b. Antimonichte Säure.

Die antimonichte Säure ist weifs. Durch's Erhitzen nimmt sie zwar eine schwachgelbe Farbe an, aber durch's Erkalten verschwindet die gelbliche Farbe, und sie wird wieder weifs. Sowohl in verschlossenen, als auch offenen Gefäfsen läfst sie sich glühen, ohne dafs sie dadurch schmilzt oder verändert wird, und ohne dafs sie sich verflüchtigt. Das Hydrat der antimonichten Säure ist ebenfalls weifs.

Die antimonichte Säure und ihr Hydrat sind im Wasser unlöslich. In Chlorwasserstoffsäure lösen sie sich durch's Erhitzen, aber schwer, auf. Die Auflösung wird, wie die der Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure, durch

Vermischung mit Wasser getrübt. In Salpetersäure ist die antimonichte Säure unlöslich.

Die antimonichte Säure treibt auf trocknem Wege die Kohlensäure aus den feuerbeständigen kohlensauren Alkalien aus, wenn sie damit geschmolzen wird.

Die geglühte antimonichte Säure, so wie das Hydrat derselben, färben blaues Lackmuspapier roth, wenn man sie auf dasselbe legt, und sie darauf befeuchtet.

Die antimonichte Säure bildet mit Basen Verbindungen, die viele Aehnlichkeit mit denen haben, welche die Antimonsäure damit bildet. Eine Auflösung der antimonichten Säure in Chlorwasserstoffsäure verhält sich daher gegen Auflösungen von reinen und kohlensauren Alkalien ähnlich wie eine Auflösung von Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure. Die antimonichtsauren Verbindungen werden auch auf gleiche Weise durch Salpetersäure zersetzt, wie die antimonsauren. Die Base wird dadurch aufgelöst, während die antimonichte Säure von der Salpetersäure ungelöst bleibt. Sind indessen die antimonichtsauren Salze geglüht worden, wobei sehr häufig eine ähnliche Feuererscheinung wie beim Glühen der antimonsauren Salze statt findet, so werden sie nicht mehr durch Salpetersäure zersetzt. Die Verbindungen der antimonichten Säure mit Alkalien geben beim Glühen diese Feuererscheinung nicht, und lassen sich daher auch nach dem Glühen durch Säuren zersetzen.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, giebt in einer Auflösung von antimonichter Säure in Chlorwasserstoffsäure einen Niederschlag von derselben Farbe, wie der hat, welcher in einer Auflösung von Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure durch Schwefelwasserstoffgas entsteht.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak verhält sich gegen antimonichte Säure wie gegen Antimonsäure. Eben so verhält sich auch metallisches Zink.

Wird antimonichte Säure durch die innere Flamme

des Löthrohrs auf Kohle erhitzt, so wird die Kohle mit einem weifsen Rauche beschlagen, aber es zeigt sich nur dann metallisches Antimon, wenn die antimonichte Säure mit Soda gemengt worden ist. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 82.)

Durch den oraniengelben Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoffgas in sauren Auflösungen der antimonichten Säure hervorbringt, kann dieselbe von allen Substanzen, aufser vom Antimonoxyd und von der Antimonsäure, unterschieden werden. Im reinen Zustande unterscheidet sich die antimonichte Säure vom Antimonoxyd, aufser durch ihre schwerere Auflöslichkeit in Chlorwasserstoffsäure, besonders dadurch, dafs sie beim Erhitzen nicht schmilzt und sich nicht verflüchtigt; von der Antimonsäure unterscheidet sie sich schon durch ihre weifse Farbe, und dadurch, dafs sie durch's Glühen in einer kleinen Retorte kein Sauerstoffgas giebt.

Schwerer sind die Verbindungen der antimonichten Säure von denen der Antimonsäure zu unterscheiden. Man mufs sie durch Chlorwasserstoffsäure, oder in der Kälte durch Salpetersäure zersetzen, wobei die Base sich gewöhnlich in der Säure auflöst. Die rückständige Säure prüft man dann, nachdem man sie getrocknet hat, ob sie durch Glühen in einer kleinen Retorte Sauerstoffgas giebt, oder nicht.

Nicht flüchtige organische Substanzen, besonders Weinsteinsäure, verhindern auf dieselbe Weise die Fällung der antimonichten Säure aus ihrer Auflösung in Chlorwasserstoffsäure vermittelst Wasser oder Alkalien, wie dies bei der Auflösung der Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure der Fall ist. Die Erzeugung des oraniengelben Niederschlages vermittelst Schwefelwasserstoffgas wird aber dadurch nicht gehindert.

13. Molybdänsäure.

Die Molybdänsäure bildet entweder eine weifse Masse, oder seidenglänzende Krystallnadeln. In bedeckten Gefäfsen erhitzt, schmilzt sie zu einer gelben Flüssigkeit, die nach dem Erkalten blafsgelb und krystallinisch ist. Wird sie beim Zutritt der Luft erhitzt, so raucht sie, und sublimirt schon bei einer nicht sehr hohen Temperatur; die sublimirte Säure bildet lange glänzende Krystalle, oder auch Schuppen.

In Wasser ist die Molybdänsäure in sehr geringer Menge löslich; die Auflösung röthet schwach das Lackmuspapier. Legt man die Säure auf blaues Lackmuspapier und befeuchtet sie darauf, so wird dasselbe stark geröthet.

Die Molybdänsäure wird leicht von Auflösungen von reinen oder kohlensauren Alkalien aufgelöst; aus letzteren vertreibt sie unter Brausen die Kohlensäure. Sie bildet indessen nur mit den Alkalien leicht auflösliche Salze; die Verbindungen der Molybdänsäure mit den Erden und Metalloxyden sind im Wasser unlöslich. In den Auflösungen der molybdänsauren Alkalien werden daher durch neutrale Auflösungen von Salzen der Erden und der eigentlichen Metalloxyde Niederschläge hervorgebracht. Dies geschieht selbst schon in den Auflösunden der sauren molybdänsauren Alkalien, in welchen eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd einen weifsen, und eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul sogleich einen gelblichen Niederschlag hervorbringt, welche selbst von vielem Wasser nicht gelöst werden, wohl aber in einer hinreichenden Menge von Salpetersäure löslich sind. Eine neutrale Auflösung eines Eisenoxydsalzes bringt darin einen gelblichen Niederschlag hervor, der aber in vielem Wasser auflöslich ist. Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt einen weifsen Niederschlag, der ebenfalls von vie-

lem Wasser, leichter aber noch durch Salpetersäure oder Ammoniak gelöst wird. Die Niederschläge, die in den Auflösungen der sauren molybdänsauren Alkalien durch Auflösungen von Chlorbaryum und Chlorcalcium entstehen, sind weifs, werden aber, besonders der, welcher durch Chlorcalcium erzeugt worden ist, durch vieles Wasser gelöst; setzt man indessen zu diesen Auflösungen etwas Ammoniak zur Sättigung der freien Säure, so erfolgt eine Trübung und ein Niederschlag, der selbst durch noch mehr Wasser nicht gelöst wird. In einer hinreichenden Menge von freier Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure sind diese Fällungen löslich.

In den Auflösungen der molybdänsauren Alkalien entstehen, wenn sie nicht zu sehr verdünnt sind, durch Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure weifse Niederschläge, die aber durch ein Uebermaafs der Säuren, und selbst durch vieles Wasser aufgelöst werden. Ist daher die Auflösung des molybdänsauren Alkali's sehr verdünnt, so erfolgt keine Fällung durch die erwähnten Säuren. Oxalsäure, Weinsteinsäure, Essigsäure und auch Schwefelsäure bringen keine Fällungen, selbst in ziemlich concentrirten Auflösungen der molybdänsauren Alkalien, hervor. Chlorwasserstoffsäure kann dann noch oft in solcher Auflösung eine Fällung bewirken, die von einem Uebermaafse der Oxalsäure und Weinsteinsäure gelöst wird.

Die Molybdänsäure selbst wird durch Säuren leicht aufgelöst, doch vorzüglich nur, ehe sie bis zum Schmelzen erhitzt worden ist. Nach dem Glühen wird sie von den meisten Säuren nicht aufgelöst. Saures weinsteinsaures Kali löst aber beim Kochen mit Wasser die geschmolzene Molybdänsäure auf.

In den Auflösungen der Molybdänsäure in Chlorwasserstoffsäure, so wie in den Auflösungen der molybdänsauren Salze im Wasser, zu welchen eine freie Säure, am besten Chlorwasserstoffsäure, hinzugefügt worden ist,

wird durch Auflösungen von Kaliumeisencyanür ein dicker rothbrauner Niederschlag hervorgebracht, der durch Ammoniak zu einer hellen Flüssigkeit aufgelöst wird. Auflösungen von Kaliumeisencyanid bringen in denselben ebenfalls eine rothbraune Fällung hervor, die von etwas hellerer Farbe ist, sich aber auch in Ammoniak zu einer hellen Flüssigkeit auflöst.

In den mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Auflösungen der Molybdänsäure und ihrer Salze wird durch Schwefelwasserstoffwasser, wenn dasselbe in einem Ueberschufs hinzugesetzt wird, ein brauner Niederschlag von Schwefelmolybdän erzeugt; die über demselben stehende Flüssigkeit ist grün. War nur sehr wenig Molybdänsäure vorhanden, so erhält man durch einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoffwasser nur eine grüne Flüssigkeit, aus welcher sich aber durch Stehen, oder schneller durch Erwärmung, ein brauner Niederschlag absondert, worauf die Flüssigkeit farbenlos wird, was auch bei der Auflösung der Fall ist, die viel Molybdänsäure enthielt. Eben so wirkt ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, wenn derselbe so lange hindurchgeleitet wird, dafs die Flüssigkeit vollkommen damit gesättigt ist. Wird hingegen zu einer Auflösung der Molybdänsäure oder eines molybdänsauren Alkali's nur sehr wenig Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt, so dafs dasselbe nicht durch den Geruch zu bemerken ist, so erhält man eine blaue Flüssigkeit; mit mehr Schwefelwasserstoffwasser bekommt man eine blaue Flüssigkeit und einen braunen Niederschlag, und erst durch ein Uebermaafs von Schwefelwasserstoffwasser die Erscheinungen, von denen so eben die Rede war. — In sauren molybdänsauren Alkalien bewirkt ein Uebermaafs von Schwefelwasserstoffwasser keine Fällung; die Flüssigkeit wird nur goldgelb. Erst bei einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure erfolgt die Fällung des Schwefelmolybdäns.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu Auflösun-

gen von molybdänsauren Alkalien gesetzt, bewirkt im Anfange keine Veränderung; nach einiger Zeit färbt sich die Flüssigkeit aber goldgelb. Verdünnte Säuren bewirken in ihr eine braune Fällung von Schwefelmolybdän.

Eine Stange von metallischem Zink reducirt in der Auflösung der Molybdänsäure in Chlorwasserstoffsäure, oder in einer Auflösung eines molybdänsauren Alkali's, zu welcher Chlorwasserstoffsäure im Ueberschufs hinzugesetzt worden ist, die Molybdänsäure zu Molybdänoxydul, welches in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst bleibt. Die Flüssigkeit färbt sich daher durch Zink dunkel schwarzbraun (S. 162.). Zinn verhält sich eben so.

Zinnchlorür zu der Auflösung eines molybdänsauren Alkali's gesetzt, bewirkt sogleich eine grünblaue Fällung, welche sich in Chlorwasserstoffsäure zu einer klaren grünen Flüssigkeit auflöst.

Wird die Auflösung eines molybdänsauren Alkali's mit Molybdänmetall, Molybdänoxydul oder Molybdänoxyd gekocht, nachdem man Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt hat, so erhält man eine Flüssigkeit von schöner dunkelblauer Farbe, welche eine Auflösung von molybdänsaurem Molybdänoxyd in Chlorwasserstoffsäure ist. Am leichtesten erhält man aus einer Auflösung von einem molybdänsauren Alkali diese blaue Flüssigkeit, wenn man sie mit einem Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure versetzt, darauf in einen kleinen Theil dieser Flüssigkeit eine Stange Zink oder Zinn setzt, und nach Wegnahme derselben die dunkel schwarzbraune, Molybdänoxydul enthaltende Flüssigkeit zu der noch nicht reducirten Auflösung der molybdänsauren Alkalien setzt. Ist nicht genug Chlorwasserstoffsäure vorhanden gewesen, so erhält man aufser der blauen Flüssigkeit noch einen blauen Niederschlag. Wird die Flüssigkeit mit einer Auflösung von Kali gekocht, so verliert sie die blaue Farbe; es setzt sich ein schwarzbrauner Niederschlag von Molybdänoxyd ab, während das Alkali sich mit der Molybdänsäure verbindet.

Vor dem Löthrohre verhält sich die Molybdänsäure zu Phosphorsalz und Borax wie das Molybdänoxydul (S. 163.).

Die Molybdänsäure kann in ihren auflöslichen Verbindungen mit Alkalien durch das Verhalten der Auflösungen gegen Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, gegen Schwefelwasserstoffgas, wenn die Auflösungen sauer gemacht worden sind, und auch durch die Erzeugung der blauen Flüssigkeit auf die Weise, wie es so eben, S. 263., gezeigt worden ist, so wie durch das Löthrohr erkannt, und mit keiner andern Substanz verwechselt werden. — In den Verbindungen der Molybdänsäure mit den meisten Metalloxyden kann man die Molybdänsäure aus der Auflösung derselben in Säuren, durch Sättigung derselben mit Ammoniak und Hinzufügung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, von den Metalloxyden, die in Schwefelmetalle verwandelt werden, trennen. In der Auflösung überzeugt man sich leicht von der Gegenwart des Molybdäns, wenn man zu derselben eine verdünnte Säure hinzusetzt, wodurch braunes Schwefelmolybdän niederfällt. Dies wird filtrirt und getrocknet, und darauf beim Zutritt der Luft erhitzt; hierbei verbrennt der Schwefel, und es bildet sich Molybdänsäure.

14. Wolframsäure.

Die Wolframsäure hat eine gelbliche Farbe, die beim Erhitzen citronengelb wird. Häufig erhält man sie als ein grünliches Pulver. Sie ist feuerbeständig und wird vom Wasser nicht aufgelöst. Wenn man sie befeuchtet auf blaues Lackmuspapier legt, so wird dies nicht merklich dadurch geröthet. Von den Säuren wird sie nicht aufgelöst.

Die Wolframsäure bildet mit den Alkalien Salze, die in Wasser auflöslich sind. Sie wird daher in ihrem geglühten Zustande durch Auflösungen von reinen und

kohlensauren Alkalien aufgelöst; doch geschieht die Auflösung selbst in der Wärme schwer, wenigstens weit schwerer, als die der geglühten Molybdänsäure. Bei der Behandlung der Wolframsäure mit Auflösungen kohlensaurer Alkalien ist es schwer ein Brausen von entweichendem Kohlensäuregas zu bemerken.

In den Auflösungen der wolframsauren Alkalien bringen viele Säuren Niederschläge hervor. Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bewirken darin weifse Fällungen, die aus Wolframsäure und der angewandten Säure bestehen. Die durch Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure hervorgebrachten Niederschläge erhalten nach einiger Zeit, wenn sie sich abgesetzt haben, einen Stich in's Gelbliche; der durch Schwefelsäure bewirkte bleibt indessen weifs. Diese Niederschläge lösen sich in einem Ueberschufs der hinzugesetzten Säure nicht auf, und unterscheiden sich dadurch von den Fällungen, die in den Auflösungen der molybdänsauren Alkalien durch Säuren bewirkt werden. Die Phosphorsäure giebt in den Auflösungen der wolframsauren Alkalien einen Niederschlag, der in einem Uebermaafse der Phosphorsäure auflöslich ist. Oxalsäure bringt darin keinen Niederschlag hervor. Eben so entsteht darin auch durch einige nicht flüchtige organische Säuren, wie durch Weinsteinsäure und Citronensäure, keine Fällung. Die Essigsäure hingegen bewirkt in den Auflösungen der wolframsauren Alkalien einen Niederschlag, der sich in einem Uebermaafs von Essigsäure nicht auflöst und nach längerer Zeit nicht gelblich wird.

Die Verbindungen der Wolframsäure mit den Erden und Metalloxyden scheinen alle, die wolframsaure Talkerde vielleicht ausgenommen, in Wasser unauflöslich zu sein. Es entstehen daher Niederschläge in den Auflösungen der wolframsauren Alkalien durch die Auflösungen der Salze von Erden und Metalloxyden. Auflösungen von Chlorbaryum, Chlorcalcium, von salpe-

tersaurem Bleioxyd, von salpetersaurem Silberoxyd, bringen in denselben weifse Fällungen hervor, die durch vieles Wasser nicht aufgelöst werden. Durch freie Salpetersäure, oder durch andere Säuren, werden die Verbindungen der Wolframsäure zersetzt: die Base löst sich auf, während zugleich eine unlösliche Verbindung von Wolframsäure mit Salpetersäure oder den andern Säuren entsteht. Mehrere von diesen Verbindungen der Wolframsäure werden aber nur unvollkommen durch Säuren zersetzt. Am besten bewirkt man die vollkommene Zersetzung derselben, wenn die Base unlöslich in kohlensauren Alkalien ist, auf die Weise, dafs man die wolframsaure Verbindung mit ungefähr drei Theilen von kohlensaurem Kali oder Natron in einem Platintiegel zusammenschmilzt. Wenn darauf die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wird, so bleibt die Base ungelöst zurück, während das entstandene wolframsaure Alkali sich darin auflöst, in welcher Auflösung die Gegenwart der Wolframsäure dann leicht erkannt werden kann.

Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in den Auflösungen der wolframsauren Alkalien in einigen freien Säuren, wie z. B. in der Phosphorsäure, fast keine Trübung.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in der Auflösung eines wolframsauren Alkali's im Anfange keine Veränderung; setzt man aber verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu, so entsteht ein hellbräunlicher Niederschlag von Schwefelwolfram, dessen Farbe aber erst richtig erkannt werden kann, wenn das Ganze einige Zeit gestanden hat.

Uebersättigt man die Auflösung eines wolframsauren Alkali's mit einer Säure, und stellt dann in den dadurch entstandenen Niederschlag, ohne ihn von der Flüssigkeit zu trennen, oder wenn der Niederschlag sich in der Säure aufgelöst hat, in die Auflösung desselben eine Stange me-

tallischen Zinks, so erhält man eine schöne blaue Färbung. In der Auflösung des wolframsauren Alkali's in einem Ueberschufs von Phosphorsäure, oder in der durch Essigsäure bewirkten Fällung, entsteht durch Zink eine schönere blaue Färbung, als in den Niederschlägen, die durch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure bewirkt worden sind. In der durch Salpetersäure in der Auflösung eines wolframsauren Alkali's entstandenen Fällung wird durch eine Stange Zink keine blaue Farbe hervorgebracht. Eben so auch nicht in den Auflösungen der wolframsauren Alkalien in Weinsteinsäure und Citronensäure, wohl aber in der in Oxalsäure.

Vor dem Löthrohr verhält sich die Wolframsäure wie Wolframoxyd (S. 167.).

Die Wolframsäure kann durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre, und durch das Verhalten ihrer Verbindungen mit Säuren gegen Zink, nur mit der Titansäure verwechselt werden. Von dieser unterscheidet sie sich indessen durch die Auflöslichkeit ihrer Verbindungen mit Alkalien in Wasser, und durch das Verhalten dieser Auflösungen gegen Säuren.

15. Vanadinsäure.

Die Vanadinsäure bildet, wenn sie durch Erhitzung des vanadinsauren Ammoniaks beim Zutritt der Luft erhalten worden ist, ein Pulver, das, nach dem Grade seiner Zertheilung, ziegelroth oder rothgelb ist, und durch Reiben stets eine um so hellere Rostfarbe erhält, je feiner es gerieben wird. Sie schmilzt bei anfangender Glühhitze, ohne zersetzt zu werden, wenn man dabei die Berührung mit reducirenden Körpern vermeidet. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer Masse, welche aus einem Aggregat von einzelnen Krystallen besteht. Bei dieser Krystallisation wird so viel Wärme frei, dafs die Masse, welche vorher schon zu glühen aufgehört hat, von Neuem

in's Glühen geräth. Sie ist stark glänzend, hat eine rothe, in Orange ziehende Farbe, und ist an dünnen Kanten gelb durchscheinend. Schmilzt man die Säure, ehe sie noch vollständig oxydirt ist, so dafs sie also noch Vanadinoxyd enthält, so krystallisirt sie nicht, wie eben erwähnt wurde, sondern im Erstarrungs-Augenblicke entstehen darin blumenkohlähnliche Auswüchse, und nach dem Erkalten ist die Masse schwarz. Dasselbe Verhalten zeigt die Säure auch, wenn sie Metalloxyde enthält. Durch einen sehr geringen Gehalt von Vanadinoxyd wird die Krystallisation nicht gehindert, allein die Farbe der erstarrten Masse ist alsdann dunkler und in's Violette sich ziehend.

Die Vanadinsäure ist nicht flüchtig. Sie ist im Wasser sehr schwer auflöslich, daher auch die Auflösung geschmacklos ist; doch röthet die Säure feuchtes Lackmuspapier, auf welches sie gelegt wird. Als Pulver mit Wasser gemengt, schlämmt sie sich darin zu einer gelben Milch auf, welche sich, wie Thonwasser, nur sehr langsam klärt. Die so fein vertheilte Säure hat nach dem Trocknen eine schöne gelbe Farbe, ganz so wie das unter Wasser auf metallischem Eisen gebildete Eisenoxydhydrat. Die gebildete Flüssigkeit besitzt eine rein gelbe Farbe, ist geschmacklos, röthet Lackmuspapier, und hinterläfst nach dem Eintrocknen nicht ganz ein Tausendstel ihres Gewichts an Vanadinsäure.

Im reinen Alkohol ist die Vanadinsäure unauflöslich; im wasserhaltigen löst sie sich in einem geringen Grade auf. Auf nassem Wege wird sie leicht zu Oxyd reducirt, besonders wenn sie mit einer andern Säure verbunden ist. Selbst salpetrichte Säure oxydirt sich auf ihre Kosten, denn mischt man rothe rauchende Salpetersäure zu einer Auflösung von Vanadinsäure, so wird die Flüssigkeit bald blau. Aufserdem wird sie von sehr vielen Metallen zu Oxyd reducirt, ferner von schweflichter und phosphorichter Säure, von Oxalsäure, Citronensäure und

Weinsteinsäure, von den Oxydsalzen mehrerer Metalle, von Zucker, Alkohol u. s. w.

Die Vanadinsäure hat mit der Molybdän- und Wolframsäure in der Hinsicht viele Aehnlichkeit, dafs sie gegen stärkere Säuren eine Base ist, dahingegen gegen Basen sich wie eine starke Säure verhält.

Die Auflösungen der Vanadinsäure in Säuren sind roth oder citronengelb, bisweilen aber auch farblos. Sind die Säuren genau mit Vanadinsäure gesättigt, so trüben sich die Auflösungen beim Aufkochen oder beim Abdunsten und setzen braunrothe Niederschläge ab, welche basische Salze sind. Der Luft lange ausgesetzt, werden diese Auflösungen oft nach und nach grün, was wohl der reducirenden Wirkung des Staubes in der Luft zugeschrieben werden mufs.

Mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt die Vanadinsäure Chlor, daher die Auflösungen derselben in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, welche nach einiger Zeit grün werden, Gold und Platin auflösen. Das der Vanadinsäure entsprechende flüssige und flüchtige Chlorid, das eine hellgelbe Farbe hat, löst sich zwar in Wasser zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit auf, aber nach einigen Tagen wird dieselbe, unter Entwickelung von Chlor, erst grün und dann blau.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in den Auflösungen der Vanadinsäure in Säuren einen grünen, flockigen Niederschlag hervor, der von Säuren nicht gelöst wird.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak färbt die Auflösungen der Vanadinsäure bierroth. War die Auflösung durch eine andere Säure sauer, oder setzt man zu der bierrothen Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure, so erhält man einen braunen Niederschlag von Schwefelvanadin, welcher heller als der ist, der unter ähnlichen Umständen in Vanadinoxydsalzen hervorgebracht wird. Bei dieser Fällung wird die saure Flüssigkeit ge-

wöhnlich blau. In einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so wie in Auflösungen reiner und kohlensaurer Alkalien, ist der braune Niederschlag auflöslich.

Schwefelwasserstoffgas bewirkt in den Auflösungen der Vanadinsäure einen graubraunen Niederschlag, welcher ein mechanisches Gemenge von Oxydhydrat und Schwefel ist.

Galläpfelaufgufs giebt in den neutralen Auflösungen der Vanadinsäure in Säuren nach einiger Zeit einen schwarzblauen Niederschlag.

Die Salze, welche die Vanadinsäure mit Basen bildet, sind fast alle im Wasser auflöslich; einige von ihnen sind jedoch sehr schwerlöslich, aber nicht vollkommen unlöslich, wie die Verbindungen der Vanadinsäure mit der Baryterde und dem Bleioxyd. Die Verbindungen der Vanadinsäure mit den Alkalien sind schwerlöslich, besonders wenn das Wasser alkalisch ist oder Salze aufgelöst enthält. Das vanadinsaure Ammoniak ist z. B. in einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak unlöslich. — Die vanadinsauren Salze sind gröfstentheils im Alkohol nicht löslich.

Die vanadinsauren Salze können bei gleicher Base von verschiedener Farbe und in mehreren Sättigungsstufen erhalten werden. Die vanadinsauren Salze mit Säureüberschufs sind immer oranienroth, oder einige nur gelb, was jedoch gewöhnlich von den Dimensionen der Krystalle abhängt, weil die gröfsern gewöhnlich immer roth sind. Unter den neutralen vanadinsauren Salzen indessen giebt es verschiedene, welche bisweilen farblos, bisweilen stark gelb sind. Die letztere Farbe scheint diesen Salzen ursprünglich anzugehören, und deshalb geben fast alle Basen mehr oder weniger rein gelbe neutrale Salze mit der Vanadinsäure. Allein verschiedene der stärkeren Basen, nämlich alle Alkalien und alkalischen Erden, die Oxyde des Zinks, des Cadmiums, des Bleies, und in seiner Art auch das des Silbers, geben aufserdem auch

farblose Salze, ohne dafs eine Verschiedenheit in der Neutralität der Salze eintritt. Gewöhnlich geht das gelbe Salz durch Erwärmung in das farblose über; bei einer gewissen Temperatur, die noch nicht die des kochenden Wassers erreicht, verliert es schnell seine Farbe und wird farblos, es mag aufgelöst sein, oder in einer Flüssigkeit liegen, in welcher man es erwärmt. Salze, welche farblos werden können, verlieren auch die Farbe ohne Erhitzung, wenn man sie hinreichend lange sich selbst überläfst, besonders wenn ein Ueberschufs von Base zugegen ist, was bei den gelben Salzen der Alkalien nothwendig ist, wenn sie farblos werden sollen, obgleich dieser Ueberschufs nicht mit dem Salze verbunden wird, und eben sowohl aus kohlensaurem wie aus reinem Kali bestehen kann.

Die vanadinsauren Salze haben keinen eigenthümlichen Geschmack, welcher von der Säure herrührt. Wenn sie mit einer Säure vermischt werden, werden sie roth, aber diese Farbe verschwindet oft nach einiger Zeit.

Aehnlich wie die Molybdän- und Wolframsäure, bildet die Vanadinsäure Verbindungen mit dem Oxyde, die im Wasser löslich, und theils purpurfarben, theils grün und auch oraniengelb sind. Sie bilden sich theils durch höhere Oxydation des Oxyds an der Luft, theils durch unmittelbare Verbindung von Säure und Oxyd auf trocknem oder nassem Wege.

Vor dem Löthrohr verhält sich die Vanadinsäure folgendermaafsen: Für sich auf der Kohle schmilzt sie, und wird in der Berührungsfläche mit der Kohle reducirt, in welche dieser Theil eindringt und sich darin befestigt; der gröfste Theil bleibt aber auf der Kohle, hat nun Farbe und Glanz von Graphit, und ist Vanadinsuboxyd. In Borax und Phosphorsalz löst sich die Vanadinsäure in der äufsern Flamme mit gelber Farbe auf, welche in der innern schön grün wird, wie eine Perle, die durch Chrom grün gefärbt worden ist. Ist indessen die Perle sehr gefärbt, so erscheint sie, während sie noch heifs ist,

bräunlich, und die schöne grüne Farbe kommt erst nach dem Erkalten zum Vorschein. Das beste Unterscheidungsmerkmal zwischen Vanadin und Chrom vor dem Löthrohr ist, dafs in der äufsern Flamme die grüne Perle des Vanadins in Gelb umgeändert, und bei einem kleineren Zusatze der Vanadinverbindung ganz farblos geblasen werden kann. — Mit Soda schmilzt die Vanadinsäure zusammen und zieht sich in die Kohle.

Das Vanadin hat in seinen Verbindungen die meiste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Urans, Molybdäns, Wolframs und besonders mit denen des Chroms.

Mit Chrom ist das Vanadin in seinen Verbindungen am leichtesten zu verwechseln. Die Verbindungen beider färben Borax und Phosphorsalz vor dem Löthrohr auf dieselbe Weise grün; jedoch unterscheiden sich beide vor dem Löthrohr, wie so eben angeführt wurde. — Beide, Chrom und Vanadin, geben Säuren, welche roth sind, und geben Salze, die eine gelbe Farbe haben, und deren Auflösungen durch Zusatz einer Säure tief roth werden. Indessen behalten die Auflösungen der chromsauren alkalischen Salze beim Erhitzen ihre Farbe, die der vanadinsauren werden aber dadurch farblos. Die Chromsäure ist im Wasser leicht auflöslich, schmeckt scharf sauer; die Vanadinsäure ist im Wasser, wenn sie nicht zugleich auch Vanadinoxyd enthält, in welchem Falle die Auflösung eine grüne Farbe hat, sehr schwer auflöslich, daher die Auflösung, obgleich sie eine gelbe Farbe hat, geschmacklos ist. Die Chromsäure verliert beim Glühen Sauerstoff und verwandelt sich in Oxyd, was bei der Vanadinsäure nicht der Fall ist (S. 267.). — Das Oxyd des Chroms ist grün, in Alkali unauflöslich, oxydirt sich beim Glühen nicht, und ist im Wasser unauflöslich. Das Oxyd des Vanadins ist auch grün, wenn es Vanadinsäure

ent-

enthält, aber dann löslich im Wasser und in Alkali, und oxydirt sich beim Glühen.

Mit Uran hat das Vanadin in der Hinsicht Aehnlichkeit, dafs ersteres ein grünes Oxydul und ein gelbes Oxyd hat, und dafs die Reactionen vor dem Löthrohr sich einander gleichen. Die Auflösungen des gelben Uranoxyds in Säuren, welche eine gelbe Farbe haben, werden indessen durch Ammoniak gelb gefällt; der entstandene Niederschlag verändert durch Erwärmen nicht seine Farbe, was bei den Auflösungen der Vanadinsäure nicht der Fall ist, deren Auflösung, mit einem Ueberschufs von Ammoniak versetzt, beim Erhitzen farblos wird, und, bei Gegenwart von Chlorwasserstoff-Ammoniak, ein weifses Pulver von vanadinsaurem Ammoniak absetzt. Von einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak werden zwar die Uranoxydauflösungen nicht gefällt, wenn dasselbe in einem grofsen Ueberschufs hinzugesetzt wird, jedoch werden sie durch längeres Kochen niedergeschlagen, was bei den Auflösungen der Vanadinsäure nicht eintrifft. Mit Auflösungen von Kaliumeisencyanür geben die Uranoxydauflösungen einen rothbraunen, die der Vanadinsäure einen grünen Niederschlag.

Mit dem Molybdän hat das Vanadin Aehnlichkeit, weil beide Verbindungen geben können, deren Auflösungen blau sind. Indessen die blauen Auflösungen, welche das Molybdän bildet, verlieren, mit einer Auflösung von Kali gekocht, ihre blaue Farbe, und werden farblos, während sich schwarzbraunes Molybdänoxyd absetzt; in den blauen Auflösungen des Vanadinoxyds hingegen fällen Alkalien einen grauweifsen Niederschlag, und beim Ueberschufs der Alkalien ist die überstehende Flüssigkeit braun.

Das Wolfram kann bisweilen auch blaue Auflösungen bilden, doch in anderer Hinsicht hat das Vanadin mit dem Wolfram nicht viel Aehnlichkeit, unterscheidet sich auch schon hinreichend von ihm durch das Löthrohr.

---

16. Chromsäure.

Die Chromsäure bildet in ihrem reinen Zustande ein braunrothes Pulver, oder rothe wollige, lockere Krystalle. Erhitzt man sie auf einem Platinblech, so zersetzt sie sich in Chromoxyd und in Sauerstoffgas, wobei, durch das Glühen des Chromoxyds, eine Feuererscheinung sich zeigt (S. 171.). Hat man die Säure durch Abdampfen aus ihrer Auflösung in Wasser erhalten, so zeigt beim Erhitzen derselben das entstehende Chromoxyd diese Feuererscheinung nicht. Die Säure löst sich in einer geringen Menge Wasser zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, die, wie concentrirte Schwefelsäure, Papier und andere organische Substanzen zerfrifst. Auch in Alkohol löst sie sich leicht auf, doch zersetzt sie sich in dieser Auflösung leicht.

Die Chromsäure bildet mit den Alkalien Salze, die im Wasser auflöslich sind. Die neutralen Verbindungen derselben mit den Alkalien sind gelb, die sauren roth; die wäfsrigen Auflösungen dieser Salze haben dieselbe Farbe. Setzt man zu den gelben Auflösungen der neutralen Salze irgend eine Säure, so färbt sich die Flüssigkeit roth, indem sich saures chromsaures Alkali bildet. Dies geschieht auch selbst im Anfange durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, doch zersetzt diese nach einiger Zeit die Chromsäure. — Mit den meisten Erden und mehreren Metalloxyden bildet die Chromsäure Verbindungen, die in Wasser, und oft auch in verdünnten Säuren unlöslich sind. Sie haben gewöhnlich eine gelbe oder rothe Farbe. Manche gelbe unlösliche chromsaure Verbindungen bekommen, wenn sie basisch werden, eine ähnliche rothe Farbe, wie die sauren chromsauren Salze. Dies ist der Fall bei dem Niederschlage des chromsauren Bleioxyds, dessen gelbe Farbe durch einen Zusatz von Ammoniak in eine rothe verwandelt wird. — Da man sich oft der chromsauren Alkalien als Reagens für

mehrere Basen bedient, so ist im Vorhergehenden das Verhalten dieser Basen gegen eine Auflösung von chromsaurem Kali angegeben worden.

Die chromsauren Salze werden in ihren Auflösungen, wie die Auflösung der Chromsäure selbst, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und zwar geschieht diese Zersetzung in der Kälte und in einer verdünnten Auflösung langsam, aber beim Erhitzen und in einer concentrirten Auflösung schneller. Es entweicht dabei Chlor, und es bildet sich Chromoxyd, das in der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure aufgelöst bleibt, und der Flüssigkeit eine grüne Farbe ertheilt. Die Zersetzung ist erst dann vollständig geschehen, wenn die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht, und diese verhält sich dann gegen Reagentien wie eine Auflösung von Chromoxyd (S. 171.). Enthielt das chromsaure Salz Schwefelsäure, so kann erst nach Zersetzung der Chromsäure durch Chlorwasserstoffsäure die Gegenwart der Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes entdeckt werden. — Setzt man zu der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Auflösung des chromsauren Salzes Alkohol, so wird die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd beschleunigt; es entwickelt sich dann statt des Chlors Chloräther.

Wenn man auflösliche oder unauflösliche chromsaure Salze in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von weifsem Glase mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergiefst, und dann das Ganze erhitzt, so kann das sich entwickelnde Chlorgas an seiner eigenthümlichen Farbe erkannt werden.

Setzt man zu der Auflösung eines chromsauren Salzes, zu welcher eine Säure, z. B. Salpetersäure oder verdünnte Schwefelsäure, gesetzt worden ist, oder zu der Auflösung der Chromsäure selbst, einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoffwasser, oder leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch, so ver-

ändert sich die Farbe der Flüssigkeit, und sie wird endlich grün, indem sich die Chromsäure in Chromoxyd verwandelt. Nach einer Weile fängt Schwefel an sich auszuscheiden, wodurch die Flüssigkeit milchicht gefärbt wird. Wenn man das Ganze etwas erwärmt, so geschieht die Zersetzung der Chromsäure in Chromoxyd unter Abscheidung von Schwefel schneller. Es versteht sich, dafs hierbei kein Metalloxyd zugegen sein mufs, das aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall gefällt werden kann. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit verhält sich dann wie eine Auflösung von Chromoxyd.

Setzt man zu der Auflösung eines chromsauren Salzes eine Säure, z. B. verdünnte Schwefelsäure, und fügt dann ein schweflichtsaures Salz hinzu, so wird aus diesem, wenn eine gehörige Menge von dem chromsauren Salz vorhanden ist, keine schweflichte Säure entwikkelt, sondern die Chromsäure wird zu Chromoxyd reducirt, welches die Flüssigkeit grün färbt. Die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd geschieht durch schweflichte Säure schneller als durch Chlorwasserstoffsäure und durch Schwefelwasserstoffgas.

Eine Stange metallischen Zinks bewirkt in der Auflösung eines neutralen und selbst auch eines sauren chromsauren Salzes keine Veränderung. Wird aber zu der Auflösung etwas verdünnte Schwefelsäure gesetzt, so wird durch Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd die Flüssigkeit grün gefärbt.

Wenn man die chromsauren Salze, sie mögen auflöslich oder unlöslich sein, mit Chlornatrium zusammenreibt und in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von weifsem Glase mit concentrirter Schwefelsäure übergiefst, und dann erhitzt, so entwickelt sich unter Schäumen ein rothes Gas, welches den leeren Raum der Glasröhre anfüllt, und sich zu einer braunrothen Flüssigkeit verdichtet, welche aus einer Verbindung

von Chromsäure und Chromchlorid besteht. Wendet man statt der Chlorverbindung eine Bromverbindung an, so entwickelt sich ein Gas, das fast dieselbe Farbe hat, und sich ebenfalls zu einer braunrothen Flüssigkeit verdichtet, welche indessen aus reinem Brom besteht.

Vor dem Löthrohre verhält sich die Chromsäure in den chromsauren Verbindungen wie Chromoxyd (S. 173.).

Die Chromsäure zeigt so viel besondre Eigenschaften, dafs sie mit keiner andern Substanz verwechselt werden kann. Durch die leichte Reduction zu Chromoxyd kann die Chromsäure besonders bald erkannt werden, da sich das Chromoxyd in den Auflösungen leicht entdecken läfst (S. 174.).

Die meisten organischen Substanzen reduciren die Chromsäure zu Chromoxyd unter Entwickelung von Kohlensäure. Besonders schnell geschieht diese Reduction in den Auflösungen der chromsauren Salze durch nicht flüchtige organische Säuren, wie durch Weinsteinsäure und Citronensäure, vorzüglich, wenn man sie damit erwärmt, wobei dann das Kohlensäuregas unter Brausen entweicht. Auf gleiche Weise wirkt auch die Oxalsäure. Einige sehr flüchtige organische Säuren, wie Essigsäure, reduciren die Chromsäure in den Auflösungen der chromsauren Salze nicht. Andere nicht saure organische Substanzen, wie Zucker, Alkohol u. s. w., bewirken in den Auflösungen chromsaurer Salze nur äufserst langsam eine theilweise Reduction der Chromsäure. Etwas schneller erfolgt sie dadurch in den Auflösungen der sauren chromsauren Salze; eine Entwickelung von Kohlensäuregas ist dann natürlich nicht zu bemerken. Setzt man aber einige Tropfen von verdünnter Schwefelsäure hinzu, so erfolgt die Reduction, besonders beim Erwärmen, äufserst rasch, und das Kohlensäuregas entweicht dabei unter Brausen. — In den Auflösungen der chromsauren Salze, in denen die Säure

durch nicht flüchtige organische Substanzen zu Chromoxyd reducirt worden ist, kann die Gegenwart des Chromoxyds durch Alkalien nicht erkannt werden (S. 174.).

17. Säuren des Mangans.

a. Uebermangansäure.

Die Uebermangansäure, welche man nach Mitscherlich, der sie zuerst als eine eigenthümliche Säure erkannt hat, auf die Weise bereitet, dafs man übermangansaure Baryterde in Wasser auflöst, und zu der Auflösung so viel Schwefelsäure hinzufügt, bis die Baryterde als schwefelsaure Baryterde gefällt worden ist, bildet eine intensiv roth gefärbte Flüssigkeit, welche man nicht concentriren kann, da sie sich, wenn gleich sehr langsam schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, sehr schnell bei einer Temperatur von 30 bis 40°, zersetzt, indem Sauerstoff gasförmig entweicht, und sich Mangansuperoxyd absetzt. Sie ist, wie sich hieraus schon von selbst versteht, nicht flüchtig. Die Uebermangansäure übertrifft, nach Mitscherlich, noch das oxydirte Wasser in der Leichtigkeit, womit sie Sauerstoffgas abgiebt.

Die Uebermangansäure bildet mit allen Basen Salze, welche im Wasser auflöslich sind. Die Auflösungen dieser Salze sind intensiv roth gefärbt. Es giebt kein ganz unlösliches übermangansaures Salz. Am schwerlöslichsten ist das übermangansaure Silberoxyd; auch das übermangansaure Kali, das hinsichtlich seiner Eigenschaften von allen übermangansauren Salzen das bekannteste ist, ist schwerlöslich. Die Verbindungen der Mangansäure mit dem Natron, der Kalkerde, Strontianerde, Talkerde, dem Zinkoxyd und Kupferoxyd zerfliefsen an der Luft. Mit Bleioxyd, Manganoxydul und Eisenoxydul kann die Uebermangansäure nicht verbunden werden, weil diese Basen durch die Säure, indem sie ihnen Sauerstoff abtritt, höher oxydirt werden.

Die übermangansauren Salze zersetzen sich in ihren

Auflösungen im Wasser leicht. Eine Auflösung von übermangansaurem Kali in einer Auflösung von reinem Kali kann nur unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampft werden, wenn es sich nicht unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat und in Sauerstoffgas zersetzen soll. Eine sehr verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali in einer Auflösung von Kali zersetzt sich schon bei der Kälte allmählig, bei Erhitzung schneller in mangansaures Kali, welches grün ist, indem Sauerstoffgas frei wird. Geschieht die Zerlegung allmählig, so nimmt die Menge des grünen mangansauren Kali's nach und nach in dem Maafse zu, wie die des rothen übermangansauren Kali's abnimmt, und bei diesem Uebergange bemerkt man eine Reihe von Veränderungen, welche durch die Mischungen von Grün und Roth in verschiedenen Verhältnissen entstehen. Setzt man eine Säure zur grünen Auflösung, so wird sie wiederum roth, indem sich, wie weiter unten wird gezeigt werden, Uebermangansäure bildet, und sich ein braunes Pulver ausscheidet. Ammoniak und kohlensaure Alkalien können in den rothen Auflösungen des übermangansauren Kali's nicht die grüne des mangansauren Kali's hervorbringen.

Werden die übermangansauren Salze im trocknen Zustande oder in Auflösungen mit Salpetersäure oder mit Schwefelsäure übergossen und erwärmt, so zersetzen sie sich, wie die Uebermangansäure selbst, in Sauerstoff, welcher gasförmig entweicht, und in Mangansuperoxydhydrat, welches als braunes Pulver sich absondert. Durch Chlorwasserstoffsäure wird aus allen übermangansauren Salzen, und aus der Uebermangansäure selbst schon in der Kälte viel Chlorgas entwickelt; bei Erhitzung löst sich auch das abgeschiedene Manganoxyd unter Chlorgasentwickelung auf; die Auflösung ist ungefärbt, sie enthält Manganchlorür, und die Base des zersetzten übermangansauren Salzes als Chlormetall.

Eine Auflösung von schweflichter Säure oder

ein schweflichtsaures Salz bei Zusatz einer Säure zersetzt die Auflösungen der übermangansauren Salze sehr leicht; sie entfärbt dieselben, indem sich schwefelsaures und unterschwefelsaures Manganoxydul bildet. — Phosphorichte Säure und andere reducirende Säuren zersetzen die Auflösungen der übermangansauren Salze ebenfalls sehr schnell.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, entfärbt die Auflösungen der übermangansauren Salze sogleich; es bildet sich fleischfarbenes Schwefelmangan, und zugleich setzt sich so viel Schwefel ab, dafs der Niederschlag nur weifs erscheint.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak im Uebermaafs zu den Auflösungen der übermangansauren Salze gesetzt, fällt aus ihnen fleischfarbenes Schwefelmangan.

Vor dem Löthrohr verhalten sich die übermangansauren Salze wie Manganoxydul (S. 60.).

Die intensiv rothe Farbe der übermangansauren Salze und ihrer Auflösungen, die leichte Zersetzbarkeit derselben in Sauerstoffgas und in Mangansuperoxydhydrat, so wie die starke Chlorgasentwickelung bei Behandlung derselben mit Chlorwasserstoffsäure, und das Verhalten vor dem Löthrohre, zeichnen dieselben so aus, dafs sie nicht mit andern Verbindungen verwechselt werden können.

Durch fast alle organische Substanzen wird die Uebermangansäure leicht zersetzt und zu Manganoxyd, und bei Erwärmung zu Manganoxydul unter Entwickelung von Kohlensäuregas reducirt. Die verschiedenen vegetabilischen und animalischen Pigmente werden augenblicklich davon gebleicht; dasselbe geschieht auch schon durch die Auflösungen der übermangansauren Salze, doch im geringeren Grade; sehr schnell hingegen bei dem Zusatze einer Säure. Schon das Filtrirpapier bewirkt

eine Reduction der Uebermangansäure und der Auflösungen der Salze derselben, weshalb dieselben durch Filtration durch Papier zum Theil zersetzt werden.

---

b. Mangansäure.

Die Mangansäure ist noch nicht in ihrem reinen Zustande, sondern nur in Verbindung mit Basen dargestellt worden. Man erhält sie, wenn man starke Basen, z. B. Kali, oder die Verbindungen derselben mit Salpetersäure, mit Mangansuperoxyd glüht. Im ersten Falle bildet sich ein mangansaures Salz, sowohl beim Zutritt der Luft, in welchem Falle das Superoxyd Sauerstoff aus der Luft absorbirt und sich in Mangansäure verwandelt, als auch nach Mitscherlich beim Ausschlufs der Luft, indem sich dann das Mangansuperoxyd in Mangansäure und in Manganoxyd zersetzt. Durch Auflösung der Masse erhält man eine intensiv grün gefärbte Auflösung von mangansaurem Kali, gemengt mit reinem und kohlensaurem Kali; ungelöst bleibt ein braunes Pulver zurück, welches aus Manganoxydhydrat und Mangansuperoxydhydrat besteht.

Die mangansauren Salze haben in ihrem festen Zustande eine so intensiv grüne Farbe, dafs sie oft schwarz erscheinen. Auch ihre Auflösungen im Wasser sind intensiv grün gefärbt. In diesen wird die Mangansäure leichter noch als die Uebermangansäure zersetzt. Alle Säuren, auch die schwachen, färben die grünen Auflösungen der mangansauren Salze sogleich intensiv roth, indem sie die Mangansäure in Uebermangansäure verwandeln, während ein brauner Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat sich ausscheidet. Die entstandene Uebermangansäure wird dann ferner sowohl bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, als auch, und zwar schneller, bei geringer Erhitzung auf die Weise zersetzt, wie es oben, S. 278., angegeben ist.

Selbst blofses Wasser zersetzt die Auflösung von

mangansaurem Kali wie eine Säure auf die angeführte Art in Uebermangansäure und Mangansuperoxydhydrat. Nur eine Auflösung von reinem Kali löst mangansaures Kali unzersetzt auf. Die Auflösung mufs unter der Luftpumpe abgedampft werden; man erhält dann Krystalle von unzersetztem mangansauren Kali gemengt mit Kalihydrat. Setzt man eine solche Auflösung der Luft aus, so sättigt die Kohlensäure derselben das überschüssige Kali, und bewirkt darauf die Zersetzung der Mangansäure in Uebermangansäure und in Mangansuperoxydhydrat.

Chlorwasserstoffsäure färbt in den ersten Augenblicken die grüne Auflösung eines mangansauren Salzes roth, wie andere Säuren, doch bald darauf verändert sich die rothe Farbe unter starker Chlorgasentwickelung in eine dunkelbraune Auflösung von Manganoxyd in Chlorwasserstoffsäure, welche, wenn sie erhitzt wird, unter Chlorentwickelung sich in eine farblose Auflösung von Manganchlorür verwandelt (S. 61.).

Schweflichte Säure und andere reducirende Säuren, Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoff-Ammoniak, verhalten sich gegen mangansaure Salze wie gegen übermangansaure Salze.

Vor dem Löthrohr verhalten sich die mangansauren Salze wie Manganoxydul (S. 60.). Die grüne Farbe, welche Soda erhält, wenn sie mit manganhaltigen Substanzen auf Platinblech geschmolzen wird, rührt von entstandenem mangansauren Natron her.

Die Umänderung der grünen Farbe der mangansauren Salze und deren Auflösungen durch verdünnte Säuren in rothe Uebermangansäure, so wie die starke Chlorgasentwickelung bei Behandlung derselben mit Chlorwasserstoffsäure, zeichnet jene Salze so aus, dafs sie nicht mit andern verwechselt werden können.

Die Mangansäure in den mangansauren Salzen wird durch fast alle organische Substanzen zersetzt. Organische Säuren färben zwar die grünen Auflösungen der mangansauren Salze wie andere Säuren roth, und bilden Uebermangansäure, doch reduciren sie diese bald unter Kohlensäuregasentwickelung zu Manganoxyd, und durch Erwärmung in Manganoxydul. Nicht saure organische Substanzen, wie Zucker, Alkohol u. s. w., zerstören sehr bald die grüne Farbe der Auflösungen der mangansauren Salze; ein Zusatz von verdünnter Schwefelsäure beschleunigt sehr die Reduction der Mangansäure unter Entwikkelung von Kohlensäuregas, weil durch diese die Mangansäure in Uebermangansäure verwandelt wird.

18. Osmiumsäure (Osmiumbioxyd).

Die Osmiumsäure bildet in ihrem reinen wasserfreien Zustande, wenn sie durch Oxydation des Osmiums erhalten worden ist, eine weifse krystallinische Masse. Durch die Wärme der Hand wird sie weich; bei etwas erhöhter Temperatur schmilzt sie; bei stärkerer Hitze verflüchtigt sie sich, und bildet weifse Tropfen und Krystallnadeln an dem kälteren Theile des Glases, in welchem der Versuch geschieht. Selbst in der Kälte hat die Osmiumsäure einen sehr starken stechenden, höchst unangenehmen Geruch; der Dampf derselben greift nicht nur die Nase, sondern auch die Augen an. In Wasser löst sich die Osmiumsäure nur langsam auf; erhitzt man sie damit, so schmilzt sie unter dem Wasser zu Kügelchen, wie Phosphor, wenn dieser unter Wasser geschmolzen wird. Die wäfsrige Auflösung riecht, selbst in der Kälte, stark, und eben so wie die trockne Osmiumsäure. Sie ist farbenlos, und röthet fast gar nicht, oder doch nur sehr schwach, das Lackmuspapier.

Wird die wäfsrige Auflösung der Osmiumsäure mit Auflösungen von reinen Alkalien vermischt, so erhält

sie eine gelbe Farbe, und der Geruch der Osmiumsäure verschwindet. Die gelbe oder braune Farbe scheint den meisten osmiumsauren Salzen eigenthümlich zu sein. Hat man die Säure in einem grofsen Ueberschufs von Ammoniak aufgelöst, so wird die Flüssigkeit nach längerer Zeit, besonders wenn sie erwärmt wird, dunkler, und endlich schwarz und undurchsichtig. Es entwickelt sich hierbei allmählig Stickstoffgas, und die Osmiumsäure wird zu Osmiumsesquioxydul (S. 147.) reducirt, von dem ein Theil sich in Gestalt eines durchsichtigen, gelbbraunen Niederschlags an die Wände des Gefäfses absetzt.

Wenn man zu den Auflösungen der osmiumsauren Alkalien Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure setzt, so wird die Osmiumsäure frei, und läfst sich dann an ihrem charakteristischen Geruch, besonders beim Erwärmen, erkennen. Durch Destillation kann dann eine Auflösung der Osmiumsäure in Wasser erhalten werden.

Die freie Osmiumsäure scheint mit den neutralen Auflösungen der Salze der Erden und Metalloxyde keine Fällungen zu geben, wohl aber wenn die freie Säure gesättigt wird. In Auflösungen von neutralem essigsauren und salpetersauren Bleioxyd entsteht durch freie Osmiumsäure keine Fällung; setzt man aber noch etwas Ammoniak hinzu, so entsteht sogleich ein dunkelbrauner Niederschlag. In einer Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd entsteht auch durch freie Osmiumsäure sogleich ein brauner Niederschlag.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul reducirt die Osmiumsäure, und bewirkt in den Auflösungen derselben einen dunkelschwarzen Niederschlag.

Zinnchlorür bringt in der Auflösung der Osmiumsäure eine braune Fällung hervor, die durch Chlorwasserstoffsäure zu einer braunen Flüssigkeit aufgelöst wird.

Legt man in die Auflösung der Osmiumsäure ein schweflichtsaures Salz, so färbt sich die Flüssigkeit, selbst wenn sie nur eine kleine Menge von Osmium-

säure enthält, gleich tief blauviolett, und es scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von Osmium ab. Die Flüssigkeit wird mit der Zeit blau, und nach langem Stehen farbenlos, während der schwarze Niederschlag sich vermehrt. Wenn die blaue Flüssigkeit auch mit sehr vielem Wasser verdünnt wird, so erscheint sie dennoch blau, oder vielmehr violett. In einer sehr verdünnten Auflösung erhält sich die violette Farbe weit länger, als in einer concentrirten.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, giebt in den Auflösungen der Osmiumsäure einen braunschwarzen Niederschlag, der aber suspendirt bleibt, und sich nur dann leicht absetzt, wenn Chlorwasserstoffsäure, oder eine andere freie Säure, hinzugefügt wird.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak giebt in der Auflösung der Osmiumsäure einen schwarzen Niederschlag, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels nicht auflöslich ist.

Die Osmiumsäure ist durch den charakteristischen unangenehmen Geruch, den sie im freien Zustande hat, so ausgezeichnet, dafs sie nicht mit andern Substanzen verwechselt werden kann.

Sehr viele organische Substanzen reduciren die Osmiumsäure aus ihrer Auflösung in Wasser. Setzt man Alkohol zu der Auflösung der Osmiumsäure, so erleidet sie anfangs keine Veränderung. Erst nach längerer Zeit bildet sich ein blauschwarzer Niederschlag von metallischem Osmium. Essigsäure verändert ebenfalls die Auflösung der Osmiumsäure im Anfange nicht; nach längerer Zeit aber bewirkt sie eine violette Färbung derselben. Einige organische Substanzen, wie z. B. Zucker, scheinen auch nach längerer Zeit in der Auflösung der Osmiumsäure keine Veränderung hervor zu bringen.

19. Säuren des Arseniks.

a. Arseniksäure.

Die Arseniksäure bildet in ihrem reinen Zustande eine undurchsichtige weifse Masse. Sie zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, und zerfliefst endlich, doch erst nach langer Zeit. Im wasserfreien Zustande wird die Arseniksäure zwar vollständig, doch ziemlich langsam vom Wasser aufgelöst; wenn sie aber Feuchtigkeit aus der Luft angezogen hat, so löst sie sich leicht darin auf. Die Auflösung röthet sehr stark das Lackmuspapier. Die wasserfreie Arseniksäure schmilzt bei schwacher Glühhitze zu einer weifsen Masse, die beim Auflösen in wenigem Wasser arsenichte Säure zurückläfst; bei stärkerer Hitze verflüchtigt sich die Arseniksäure gänzlich, aber nicht unzersetzt, sondern als arsenichte Säure und Sauerstoffgas.

Die Salze der Arseniksäure haben, hinsichtlich ihrer Krystallform, Auflöslichkeit in Wasser und vieler anderer Eigenschaften, sehr viel Aehnlichkeit mit den entsprechenden phosphorsauren Salzen. Die Arseniksäure bildet, wie die Phosphorsäure, nur mit den Alkalien Salze, welche sowohl im sauren, als auch im neutralen Zustande sich in Wasser auflösen. Die neutralen Verbindungen der Arseniksäure mit den Erden und den eigentlichen Metalloxyden sind in Wasser unlöslich, und werden nur durch einen Ueberschufs von Arseniksäure oder durch andere freie Säuren aufgelöst. In den Auflösungen der neutralen arseniksauren Verbindungen wird daher durch die neutralen Auflösungen aller Salze der Erden und der eigentlichen Metalloxyde ein Niederschlag bewirkt. Diese Niederschläge lösen sich in freien Säuren auf, und werden wieder aus dieser Auflösung durch Sättigung der Säure vermittelst eines Alkali's als arseniksaure Salze gefällt. Durch einen Ueberschufs des Alkali's, besonders von Kali, wird indessen dem Salze oft Arseniksäure ent-

zogen, und das Oxyd erscheint dann mit der ihm eigenthümlichen Farbe; es ist aber hier, wie bei den entsprechenden phosphorsauren Salzen, nicht möglich, dem Niederschlage auf diese Weise alle Arseniksäure zu entziehen. Wenn die Basen des gefällten arseniksauren Salzes sich in einem Ueberschufs des Alkali's auflösen, so löst sich auch das arseniksaure Salz selbst darin auf.

Aufser den Auflösungen von Chlorbaryum und Chlorcalcium, und den andern neutralen Salzen der Erden, bewirken auch noch Barytwasser und Kalkwasser in den Auflösungen der neutralen arseniksauren Alkalien einen Niederschlag von arseniksaurer Baryterde und Kalkerde. Diese Niederschläge sind nicht nur in Chlorwasserstoffsäure und in Salpetersäure, sondern auch in Auflösungen von ammoniakalischen Salzen, besonders von Chlorwasserstoff-Ammoniak, auflöslich. Um die gefällte arseniksaure Baryterde oder Kalkerde aufzulösen, ist eine weit geringere Menge ammoniakalischer Salze erforderlich, als zur Auflösung der gefällten phosphorsauren Baryt- oder Kalkerde. Wenn freies Ammoniak vorhanden ist, so lösen sich die arseniksauren Erden in den ammoniakalischen Salzen schwerer auf; es entsteht jedoch sehr häufig in einer Auflösung von arseniksaurer Baryterde oder Kalkerde in sehr viel freier Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure, durch einen Ueberschufs von Ammoniak, kein Niederschlag.

Eine Auflösung von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd bewirkt in den Auflösungen der arseniksauren Alkalien einen weifsen Niederschlag von arseniksaurem Bleioxyd. Dieser unterscheidet sich von dem entsprechenden Niederschlag des phosphorsauren Bleioxyds durch sein Verhalten vor dem Löthrohre; er krystallisirt nicht, wenn man ihn in der Flamme des Löthrohrs auf Kohle schmilzt, sondern er wird durch die innere Flamme, unter Entwickelung eines starken Rauches und Arsenikgeruches, zu regulinischem Blei reducirt.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd verursacht in den Auflösungen der arseniksauren Alkalien eine braune Fällung von basisch arseniksaurem Silberoxyd, die in freier Salpetersäure und in freiem Ammoniak leicht auflöslich ist. Die über dem braunen Niederschlag stehende Flüssigkeit röthet das Lackmuspapier, wenn auch die Auflösungen des arseniksauren Salzes und des salpetersauren Silberoxyds neutral waren. — Wenn das arseniksaure Salz vor der Auflösung geglüht worden ist, so hat dies auf die Farbe und Beschaffenheit des Niederschlages keinen Einflufs.

Eine Auflösung eines neutralen Kupferoxydsalzes, z. B. von schwefelsaurem Kupferoxyd, bringt in den neutralen Auflösungen der arseniksauren alkalischen Salze einen blassen, blaugrünlichen Niederschlag von arseniksaurem Kupferoxyd hervor.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in der durch eine Säure, am besten durch Chlorwasserstoffsäure, sauer gemachten Auflösung der arseniksauren Salze einen hellgelben Niederschlag von Schwefelarsenik. In verdünnten Auflösungen entsteht dieser aber nicht sogleich, sondern erst nach sehr langem Stehen, oder schneller, wenn man das Ganze, sobald ein Ueberschufs von Schwefelwasserstoffwasser vorhanden ist, erwärmt. Durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so wie durch eine Auflösung von reinem Kali oder Ammoniak, und auch selbst durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron, wird dieser Niederschlag leicht aufgelöst. Hierdurch kann man ihn leicht von dem Niederschlage unterscheiden, der in Cadmiumoxydauflösungen durch Schwefelwasserstoffwasser gebildet wird (S. 83.).

Schwefelwasserstoff-Ammoniak giebt in den Auflösungen neutraler arseniksaurer Salze keinen Niederschlag. Setzt man zu einer sehr concentrirten Auflösung ei-

eines arseniksauren Salzes wenige Tropfen Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so entsteht dadurch zwar eine gelbe Trübung, doch verschwindet diese vollständig durch einen Zusatz von mehr Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Wenn nun in dieser mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzten Auflösung eine Säure, am besten Chlorwasserstoffsäure, hinzugethan wird, so entsteht, unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas, ein hellgelber Niederschlag von Schwefelarsenik, der sich jedoch in verdünnten Auflösungen erst nach einiger Zeit, und nur beim Erhitzen schneller, bildet.

Die Arseniksäure kann durch den Niederschlag, der in den sauren Auflösungen ihrer Salze durch Schwefelwasserstoffgas bewirkt wird, von andern Säuren leicht unterschieden werden, welche mit Erden und Metalloxyden, wie sie, in Wasser unlösliche Verbindungen bildet, namentlich von der Phosphorsäure. Die Gegenwart der Arseniksäure kann man um so weniger übersehen, da sich diese, wie weiter unten wird gezeigt werden, auch in ihren Verbindungen sehr ausgezeichnet vor dem Löthrohre verhält.

Wenn die Arseniksäure an Erden, oder an solche Metalloxyde gebunden ist, die sich aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas nicht fällen lassen, wie Eisenoxyd, Eisenoxydul, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Zinkoxyd, Manganoxydul, Uranoxyd, Chromoxyd u. s. w., so löst man die Verbindung in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auf, verdünnt die Auflösung mit Wasser, und läfst durch die verdünnte Auflösung so lange einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurchstreichen, bis sie damit gesättigt ist. Nach längerer Zeit entsteht dann ein Niederschlag, den man an seiner Farbe und seiner Auflöslichkeit in Schwefelwasserstoff-Ammoniak leicht als Schwefelarsenik erkennt, wodurch dann die Gegenwart der Arseniksäure erwiesen ist. Durch die Auf-

löslichkeit des Schwefelarseniks in Ammoniak kann man es von einem Niederschlage von bloſsem Schwefel unterscheiden.

Wenn die Arseniksäure an Metalloxyde gebunden ist, die zwar aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden, deren Schwefelmetalle sich aber in Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht auflösen lassen, so löst man die Verbindung in einer Säure auf, übersättigt die Auflösung mit Ammoniak, und setzt dann Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, wenn auch durch das Ammoniak eine Fällung entstanden ist. Das gebildete Schwefelarsenik wird dann aufgelöst, während die Basen, mit denen die Arseniksäure verbunden war, als Schwefelmetalle ungelöst bleiben und abfiltrirt werden. Aus der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Schwefelarsenik durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, und trennt es noch durch Behandlung mit Ammoniak vom Schwefel, der zugleich mit demselben gefällt wird.

Wenn die Arseniksäure mit solchen Metalloxyden verbunden ist, die aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, und deren Schwefelmetalle in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich sind, wie z. B. mit Zinnoxyd, Antimonoxyd u. s. w., so findet man die Gegenwart der Arseniksäure auf die weiter unten angeführte Weise vermittelst des Löthrohrs.

Von solchen Metalloxyden, die in einer Auflösung von Kali ganz unauflöslich sind, kann man bei qualitativen Untersuchungen die Arseniksäure oft auf ähnliche Weise trennen, wie es bei der Phosphorsäure, S. 225., angeführt ist. Es ist zwar nicht möglich, wie auch bei den analogen phosphorsauren Verbindungen, durch Behandlung mit Kali das Metalloxyd ganz von der Säure zu trennen, doch wird es dadurch wenigstens gröfstentheils abgeschieden; die abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man dann mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, und übersättigt

sie darauf mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. An der Fällung des Schwefelarseniks erkennt man dann die Gegenwart der Arseniksäure in der Verbindung.

Durch das Löthrohr kann die Arseniksäure in ihren Verbindungen weit leichter als durch Untersuchungen auf nassem Wege entdeckt werden, selbst wenn sie nur in sehr kleiner Menge vorhanden ist. Behandelt man arseniksaure Verbindungen auf Kohle mit der innern Löthrohrflamme, so entwickelt sich der bekannte knoblauchartige Arsenikgeruch, wodurch die geringste Menge von Arsenik in arseniksauren Verbindungen erkannt werden kann. Man mufs nie unterlassen, die auf Arseniksäure zu untersuchende Verbindung erst mit Soda zu mengen, ehe man sie mit der innern Flamme des Löthrohrs behandelt, da man bei sehr kleinen Mengen von Arseniksäure nur auf diese Weise die Gegenwart derselben finden kann.

Die arseniksauren Salze sind feuerbeständig, wenn die in ihnen enthaltene Base feuerbeständig ist. Sehr viele von ihnen, besonders saure arseniksaure Verbindungen, sind schmelzbar. Mehrere saure arseniksaure Verbindungen verlieren durch starkes Erhitzen einen Theil der Arseniksäure, der dann zersetzt wird und als arsenichte Säure und Sauerstoffgas entweicht. Wenn der Versuch in einer an einem Ende zugeschmolzenen Röhre von starkem Glase angestellt wird, so setzt sich die arsenichte Säure an den kälteren Theil der Röhre ab. Hat man die Verbindungen der Arseniksäure mit Kohlenpulver gemengt, so wird die Arseniksäure in ihnen zersetzt. Enthalten sie einen Ueberschufs von Arseniksäure, oder wird die damit verbundene Base nicht durch Kohle zu Metall reducirt, so erhält man durch Glühen mit Kohle metallisches Arsenik, das sich an den kälteren Theil der Glasröhre absetzt, wenn der Versuch in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre angestellt wird. Andere Verbindungen geben auf diese Weise kein metalli-

sches Arsenik, sondern verwandeln sich in ein nicht flüchtiges Arsenikmetall. — Werden die arseniksauren Verbindungen mit Kohlenpulver und Borsäure gemengt, so geben sie einen Spiegel von metallischem Arsenik, wenn man sie in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt.

Die arseniksauren Verbindungen lassen sich durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre, und in Auflösungen durch das Verhalten gegen Schwefelwasserstoffgas und gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak leicht von allen Substanzen unterscheiden, von denen im Vorhergehenden geredet worden ist. Hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Schwefelwasserstoffgas hat die Arseniksäure einige Aehnlichkeit mit dem Zinnoxyd, von welchem sie sich aber durch das Verhalten ihrer Verbindungen vor dem Löthrohre sehr unterscheidet. — Wie sich die Verbindungen der Arseniksäure von denen der arsenichten Säure unterscheiden, wird weiter unten gezeigt werden.

Wenn in kleinen Mengen von Arseniksäure oder von arseniksauren Salzen, die mit grofsen Mengen von organischen Substanzen gemengt sind, die Gegenwart des Arseniks erkannt werden soll, so befolgt man einen Gang der Untersuchung, der dem ähnlich ist, der bei Auffindung kleiner Mengen arsenichter Säure in grofsen Mengen von organischen Substanzen eingeschlagen werden mufs. Hiervon aber wird weiter unten die Rede sein.

---

b. Arsenichte Säure.

Die im Handel vorkommende arsenichte Säure bildet entweder ein weifses Pulver oder eine weifse, glasartige, spröde Masse mit muschligem Bruche; sie kann durchsichtig sein, wird aber durch längeres Liegen undurchsichtig, ohne dafs sie dabei Feuchtigkeit aus der

Luft aufnimmt. Durch Krystallisation erhält man die arsenichte Säure aus ihrer Auflösung in Wasser oder in Säuren als reguläre Octaëder; durch Sublimation bekömmt man sie ebenfalls oft unter dieser Gestalt.

Die arsenichte Säure verflüchtigt sich, wenn sie erhitzt wird, als ein weifser Rauch, der nicht nach Knoblauch riecht, wenn die Säure beim Erhitzen mit keinen Substanzen in Berührung kommt, welche sie reduciren können. Ist dies aber der Fäll, so verbreitet sich beim Erhitzen der bekannte knoblauchartige Geruch, welchen nur die Dämpfe des metallischen Arseniks entwickeln. Erhitzt man daher arsenichte Säure auf Glas, oder auf Platinblech, so verflüchtigt sie sich, ohne nach Knoblauch zu riechen, wenn sie rein und mit keinen organischen Substanzen gemengt ist; erhitzt man sie aber auf glühenden Kohlen oder auf einem Eisenblech, so zeigt sich der erwähnte Arsenikgeruch. Wenn die arsenichte Säure in gröfseren Mengen in verschlossenen Gefäfsen einer höheren Temperatur ausgesetzt wird, so schmilzt sie zu einem durchsichtigen Glase, was beim Zutritt der Luft nicht der Fall ist.

Die arsenichte Säure ist in Wasser schwer auflöslich; in kochendem Wasser löst sie sich leichter auf als im kalten. Beim Erkalten der gesättigten heifsen Auflösung scheidet sich wasserfreie arsenichte Säure in Octaëdern ab. Die Auflösung der arsenichten Säure in kaltem Wasser kann ziemlich weit abgedampft werden, ehe sich aus der Auflösung arsenichte Säure abscheidet. Die Auflösung röthet das blaue Lackmuspapier nur sehr schwach.

Die arsenichte Säure wird von den meisten Säuren leichter als vom Wasser aufgelöst, besonders beim Erhitzen. Sie wird dadurch nicht verändert, und krystallisirt aus einer warmen sauren Auflösung beim Erkalten eben so in Octaëdern heraus, wie aus einer warmen wäfsrigen Auflösung. Man wendet gewöhnlich zur Auflösung

der arsenichten Säure Chlorwasserstoffsäure an. Von nicht zu starker Salpetersäure wird sie ebenfalls aufgelöst, ohne merklich in Arseniksäure verwandelt zu werden, was erst durch Königswasser geschieht.

Auflösungen von Alkalien lösen die arsenichte Säure gleichfalls leichter als Wasser auf; auch von kohlensauren Alkalien wird sie aufgelöst. Man bemerkt jedoch, wenn man gepulverte arsenichte Säure in der Kälte mit der Auflösung eines kohlensauren Alkali's übergiefst, kein Brausen von entweichendem Kohlensäuregas; beim Erhitzen entweicht die Kohlensäure unter Brausen, das aber nicht sehr stark ist.

Die arsenichte Säure scheint nur mit den Alkalien Verbindungen zu bilden, die im Wasser löslich sind. Die Verbindungen derselben mit Erden und eigentlichen Metalloxyden scheinen unlöslich, oder doch sehr schwerlöslich zu sein; es sind diese jedoch noch nicht gehörig untersucht.

Die Auflösung der arsenichten Säure im Wasser giebt keine Niederschläge mit Auflösungen von Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlorcalcium. Sättigt man aber die freie Säure durch Ammoniak, so bewirkt sie in einer Auflösung von Chlorcalcium sogleich einen starken weifsen Niederschlag von arseniksaurer Kalkerde; in einer Auflösung von Chlorbaryum entsteht durch die mit Ammoniak gesättigte Auflösung von arsenichter Säure sogleich kein Niederschlag von arsenichtsaurer Baryterde, sondern erst nach längerer Zeit. Dasselbe geschieht in einer Auflösung von Chlorstrontium, doch erfolgt dann der Niederschlag der arsenichtsauren Strontianerde bei kleinen Quantitäten erst nach mehreren Tagen, und ist noch unbedeutender, als der in einer Auflösung von Chlorbaryum bewirkte Niederschlag.

Barytwasser wird nur unbedeutend getrübt, wenn man es im Ueberschufs zu einer wäfsrigen Auflösung der

arsenichten Säure setzt; wenn hingegen Kalkwasser im Ueberschufs zu einer Auflösung der arsenichten Säure in Wasser gesetzt wird, so bringt es einen bedeutenden Niederschlag von arsenichtsaurer Kalkerde hervor. Der Niederschlag der arsenichtsauren Kalkerde ist in einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak und von andern ammoniakalischen Salzen leicht auflöslich; freies Ammoniak hindert die Auflöslichkeit der arsenichtsauren Kalkerde in derselben nicht. In einer Auflösung von Chlornatrium ist die gefällte arsenichtsaure Kalkerde aufserordentlich schwer auflöslich; noch schwerer löst sie sich in einer Auflösung von salpetersaurem Kali auf, doch ist sie nicht ganz unlöslich darin.

Auflösungen von Bleioxydsalzen sind zur Fällung der arsenichten Säure nicht so empfindlich, wie zur Fällung der Arseniksäure, wenn auch beide Auflösungen mit Alkali gesättigt worden sind. In einer mit Ammoniak gesättigten Auflösung der arsenichten Säure giebt eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd nur dann einen Niederschlag von arsenichtsaurem Bleioxyd, wenn sie nicht zu verdünnt ist.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt in einer wäfsrigen Auflösung der arsenichten Säure fast gar keinen Niederschlag, sondern nur eine gelblichweifse Opalisirung hervor. Sättigt man aber die freie Säure durch eine höchst geringe Menge von Ammoniak, so entsteht dadurch ein gelber Niederschlag von basisch arsenichtsaurem Silberoxyd, der sowohl in verdünnter Salpetersäure, als auch in Ammoniak auflöslich ist. Auch in einer Auflösung von salpetersaurem Ammoniak ist er nicht unlöslich; wenn daher eine geringe Menge des gelben Niederschlags in viel Salpetersäure aufgelöst worden ist, so erscheint er durch vorsichtige Sättigung mit Ammoniak nicht wieder. — Dieser gelbe Niederschlag ähnelt sehr dem, der in Auflösungen phosphorsaurer Salze durch eine Auflösung

von salpetersaurem Silberoxyd entsteht; er ist jedoch von nicht so blasser gelber Farbe, und in Essigsäure leichter auflöslich, als das basisch phosphorsaure Silberoxyd.

Eine Auflösung von neutralem schwefelsauren Kupferoxyd bringt in einer wäfsrigen Auflösung der arsenichten Säure fast keine Trübung hervor. Wird indessen die freie Säure durch eine geringe Menge von einer Auflösung von reinem Kali oder von Ammoniak gesättigt, so entsteht ein zeisiggrüner Niederschlag von arsenichtsaurem Kupferoxyd, der für die arsenichte Säure sehr charakterisirend ist. In einem Ueberschufs von Ammoniak und auch von reinem Kali ist dieser Niederschlag auflöslich; die Auflösung hat in beiden Fällen eine blaue Farbe. Aus der blauen Auflösung in reinem Kali kann der grüne Niederschlag durch Sättigung mit Chlorwasserstoffsäure wieder erhalten werden; ein Ueberschufs derselben löst ihn auf.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in der wäfsrigen Auflösung der arsenichten Säure eine gelbe Färbung, und nach längerer Zeit, oder beim Erhitzen, einen gelben Niederschlag von Schwefelarsenik hervor. Setzt man indessen zu der Auflösung der arsenichten Säure etwas Chlorwasserstoffsäure, so entsteht durch Schwefelwasserstoffwasser der gelbe Niederschlag sogleich. Dieser Niederschlag ist im Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so wie in einer Auflösung von reinem Kali und Ammoniak, und selbst in einer Auflösung von kohlensaurem Kali, leicht auflöslich. Er hat eine stärker gelbe Farbe als der Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoffgas in sauer gemachten Auflösungen arseniksaurer Salze entsteht; auch bildet er sich, selbst bei kleinen Mengen von arsenichter Säure, weit schneller als dieser. — Will man indessen sicher beide Arten von Schwefelarsenik, der, welcher in Auflösungen der arsenichten Säure, und der, welcher in Auflösungen von Arseniksäure entsteht, von einander

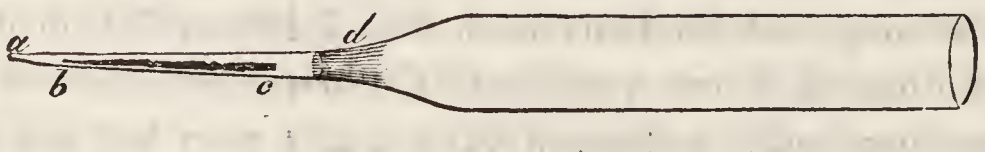
unterscheiden, so mufs man sie im frisch gefüllten Zustande in einem Ueberschufs von Ammoniak auflösen, und zu der Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzen. Es wird dadurch Schwefelsilber gefällt, welches abfiltrirt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit sättigt man genau durch Salpetersäure, wodurch man eine braune Fällung von basisch arseniksaurem Silberoxyd erhält, wenn das angewandte Schwefelarsenik durch Schwefelwasserstoffgas in Auflösungen von Arseniksäure gefällt worden war; eine gelbe hingegen von basisch arsenichtsaurem Silberoxyd, wenn Auflösungen von arsenichter Säure mit Schwefelwasserstoffgas behandelt worden sind.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak giebt in einer Auflösung der arsenichten Säure in Wasser keinen Niederschlag; durch eine verdünnte Säure wird indessen aus dieser Flüssigkeit gelbes Schwefelarsenik gefällt.

In den im Wasser unlöslichen Verbindungen der arsenichten Säure mit Basen erkennt man bei qualitativen Untersuchungen die Gegenwart dieser Säure auf eine ähnliche Weise, wie man die Arseniksäure in ihren in Wasser unlöslichen Verbindungen findet. Man löst die arsenichtsaure Verbindung in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auf, und fällt entweder aus dieser Auflösung die arsenichte Säure durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik, oder man übersättigt die saure Auflösung mit Ammoniak, wenn das Oxyd, mit welchem die arsenichte Säure verbunden ist, ebenfalls aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, und setzt dann einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, wodurch die arsenichte Säure als Schwefelarsenik aufgelöst wird, während die Basen als Schwefelmetalle ungelöst bleiben; nach dem Filtriren fällt man aus der Auflösung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure das Schwefelarsenik. Letzteren Weg wählt man bei der qualitativen Untersuchung der grünen Malerfarben, welche wesentlich aus arsenichtsaurem Kupferoxyd bestehen.

Weit leichter indessen als durch qualitative Untersuchungen auf nassem Wege läfst sich die arsenichte Säure in ihren Verbindungen durch das Löthrohr entdecken. Um in den arsenichtsauren Verbindungen vermittelst des Löthrohrs die Gegenwart des Arseniks zu finden, verfährt man auf gleiche Weise, wie bei der Untersuchung der arseniksauren Verbindungen (S. 291.). Man mufs ebenfalls nie unterlassen die Verbindung mit Soda zu mengen, ehe man sie der inneren Löthrohrflamme auf Kohle aussetzt, um durch den entstehenden knoblauchartigen Geruch mit Bestimmtheit auf die Gegenwart des Arseniks zu schliefsen. — Will man reine arsenichte Säure durch das Löthrohr prüfen, so mufs man sie gleichfalls erst mit Soda mengen, und dann das Gemenge durch die innere Löthrohrflamme auf Kohle behandeln. Der knoblauchartige Geruch, der sich während des Blasens entwickelt, dauert dann ziemlich lange. Unterläfst man das Mengen mit Soda, so verflüchtigt sich gewöhnlich die arsenichte Säure so schnell, dafs sie oft nicht reducirt wird, und der Geruch kann dann nicht deutlich bemerkt werden.

Um mit grofser Bestimmtheit die Gegenwart des Arseniks in der kleinsten Menge von arsenichter Säure darthun zu können, mufs man auf folgende Weise verfahren: Man zieht eine Glasröhre so aus, dafs ihr Durchmesser so dick ist, wie der einer sehr starken Stricknadel, und schmilzt die ausgezogene Spitze, die nur einen Zoll lang zu sein braucht, am Ende zu. Die kleine Menge der zu untersuchenden arsenichten Säure, die weniger als ein Milligramm betragen kann, bringt man nun in die Spitze *a*, und darüber legt man einen ganzen Splitter von



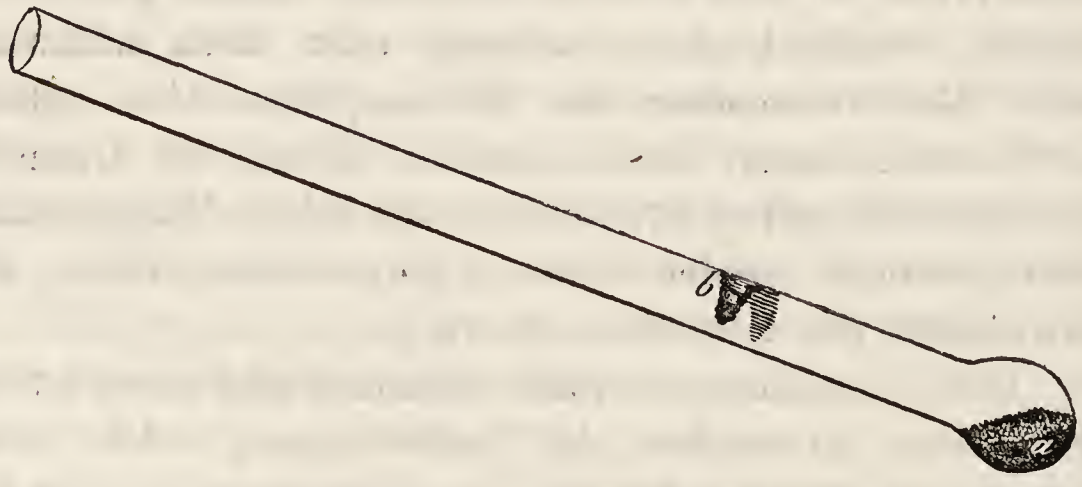
der Löthrohrkohle, der in den mit *b c* bezeichneten Theil der ausgezogenen Röhre geschoben wird. Darauf erhitzt

man die Glasröhre vorsichtig zwischen *b* und *c*, wo der Kohlensplitter liegt, und erst wenn dieser glüht, erhitzt man die Spitze *a*, so dafs die Dämpfe der arsenichten Säure über die glühende Kohle streichen müssen; die arsenichte Säure wird dann reducirt, und bildet in dem kälteren Theil der Glasröhre bei *d* einen Spiegel von schwarzem metallischen Arsenik. Das Erhitzen geschieht am besten in der blofsen Flamme einer Spirituslampe ohne Hülfe des Löthrohrs. Wenn die Menge der arsenichten Säure sehr gering war, so erhält man nur einen schwarzen Anflug zwischen *c* und *d*; es ist jedoch leicht durch die Löthrohrflamme das Sublimirte zu einem schmalen Ringe von metallischem Arsenik zusammenzutreiben. Man schneidet nun die Spitze bei *c* ab, und erhitzt die Röhre bei *d* auf einen Augenblick in der Spiritusflamme, um sich durch die Entwickelung des knoblauchartigen Geruchs zu überzeugen, dafs der erhaltene Spiegel wirklich aus metallischem Arsenik besteht.

Wenn man bei dem angeführten Versuche statt des Kohlensplitters Kohlenpulver nimmt, so wird bei unvorsichtigem Erhitzen die Luft zwischen den einzelnen Theilchen des Pulvers ausgedehnt, und es kann von diesem leicht etwas in den weitern Theil der Röhre geschoben werden, wodurch dieser schwarz oder doch schmutzig wird. Bei Anwendung des Kohlensplitters aber gelingt der Versuch immer, selbst wenn die Menge der arsenichten Säure so gering ist, dafs sie auf feinen Wagen nicht mehr gewogen werden kann. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 76.)

Die arsenichtsauren Salze scheinen alle durch's Glühen zersetzt zu werden; die Erscheinungen, welche beim Glühen derselben statt finden, sind jedoch noch nicht gehörig untersucht worden. Werden sie mit Kohlenpulver gemengt und geglüht, so verwandeln sich die, deren Basen leicht zu Metall reducirt werden, in Arsenikmetalle; in den Verbindungen aber, deren Basen sich durch Kohle

nicht reduciren lassen, wird dadurch nur die arsenichte Säure reducirt, und dann als metallisches Arsenik verflüchtigt. Zu den erstern Verbindungen gehört das arsenichtsaure Kupferoxyd, das unter dem Namen von Scheele'schem Grün technisch benutzt wird, und zu den letzteren die arsenichtsaure Kalkerde. Von der arsenichtsauren Kalkerde erhält man bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen oft nur sehr kleine Mengen. Man kann in ihr die Gegenwart des Arseniks auf keine Weise besser darthun, als durch Behandlung mit Kohlenpulver. Das Verfahren dabei ist folgendes: Man trocknet die arsenichtsaure Kalkerde, deren Menge nur einige Milligramme zu betragen braucht, und mengt sie dann mit etwas frisch geglühtem Kohlenpulver, etwa dem Dreifachen ihres Volums. Darauf bringt man das Gemenge in eine kleine Kugel *a*, die aus einer kleinen Glasröhre von etwas starkem Glase geblasen ist, und reinigt die Röhre sorgfältig mit der Fahne einer Feder von allem anhängenden Kohlenpulver. Man erhitzt nun die Kugel *a* im Anfange sehr gelinde über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, während man die Röhre so neigt, wie es die beistehende Figur zeigt, und verstärkt die Hitze allmählig



bis zum Glühen der Kugel *a*. Das reducirte Arsenik setzt sich dann bei *b* ab. Würde man die Röhre nicht so stark neigen, so würde das Wasser, welches sich hierbei immer in der Röhre ansammelt, in die glühende

Kugel zurückfliefsen und das Springen derselben bewirken. Wenn man gleich im Anfange die Kugel stark erhitzt, so tritt das Kohlenpulver aus derselben und beschmutzt die Röhre. Diesen Nachtheil kann man indessen ganz vermeiden, wenn man nach Stromeyer's Vorschlag die arsenichtsaure Kalkerde mit oxalsaurer Kalkerde mengt, wodurch die arsenichte Säure auf dieselbe Weise wie durch Kohlenpulver reducirt wird.

Setzt man zu dem Gemenge von arsenichtsaurer Kalkerde und Kohle noch etwas Borsäure, so geschieht die Reduction nicht nur bei geringerer Hitze, sondern auch vollständiger.

Wenn man bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen gröfsere Mengen arsenichtsaurer Kalkerde erhalten hat, so kann die Reduction der arsenichten Säure zu Arsenik in einer kleinen Retorte geschehen.

Manchmal erhält man bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung arseniksaure Kalkerde statt der arsenichtsauren. Die Reduction zu metallischem Arsenik geschieht dann indessen ganz auf dieselbe Weise, wie bei der arsenichtsauren Kalkerde.

Wenn auf diese Weise aus arsenichtsaurer oder arseniksaurer Kalkerde das Arsenik metallisch dargestellt werden soll, mufs dieselbe nicht stark mit organischen Substanzen verunreinigt sein, weil dann das durch das Glühen derselben erzeugte empyreumatische Oel eine kleine Menge von Arsenik so verstecken könnte, dafs es schwer möglich wäre, sie aufzufinden.

Die arsenichte Säure und deren Verbindungen sind besonders durch das Löthrohr so leicht zu entdecken, dafs ihre Gegenwart nicht verkannt werden kann. Die arsenichtsauren Salze können daher nur mit den arseniksauren Salzen verwechselt werden; von diesen sind sie in manchen Fällen schwer zu unterscheiden. Die in Wasser löslichen arsenichtsauren Verbindungen unterscheiden

sich indessen von den arseniksauren wesentlich durch die verschiedene Farbe der Niederschläge, die in ihren Auflösungen durch salpetersaure Silberoxydauflösung, so wie auch durch schwefelsaure Kupferoxydlösung bewirkt werden; minder deutlich unterscheiden sie sich durch die mehr oder weniger helle Farbe der in der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas entstehenden Fällung, so wie durch das schnellere oder spätere Erscheinen derselben. Man kann die auflöslichen arsenichtsauren Salze von den auflöslichen arseniksauren noch dadurch unterscheiden, dafs wenn man die Auflösung mit der Auflösung eines Kalkerdesalzes versetzt, und man den dadurch entstandenen Niederschlag durch eine hinlängliche Menge einer Säure auflöst, ein Ueberschufs von hinzugefügtem Ammoniak in den Lösungen der arseniksauren Salze leichter eine Fällung hervorbringt, als in denen der arsenichtsauren Salze (S. 287 und 295.).

In den unlöslichen Salzen werden beide Säuren auf die Weise unterschieden, dafs die Auflösungen derselben in Chlorwasserstoffsäure durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden; das erhaltene Schwefelarsenik wird auf die Weise, wie es S. 296. angegeben ist, untersucht, ob es der Arseniksäure oder der arsenichten Säure entsprechend zusammengesetzt ist.

Die Gegenwart von mehreren organischen Substanzen, vorzüglich von denen, die nicht flüchtig sind, verändert das Verhalten der arsenichten Säure und deren Verbindungen gegen mehrere Reagentien. Aus diesem Grunde darf man auch bei gerichtlich-chemischen qualitativen Untersuchungen von organischen Substanzen, die durch arsenichte Säure vergiftet sind, wenig Werth auf die Erscheinungen legen, welche in den Auflösungen durch Reagentien hervorgebracht werden, und das Dasein der arsenichten Säure in denselben beweisen sollen; zumahl da

mehrere dieser Erscheinungen oft auch durch organische Substanzen allein bewirkt werden können.

Enthält eine Auflösung von arsenichter Säure im Wasser manche nicht flüchtige organische Substanzen, wie z. B. Zucker, so wird dadurch die Fällung der arsenichten Säure durch einen Ueberschufs von Kalkwasser zwar nicht gehindert, doch entsteht sie dann erst sehr spät. Bei Gegenwart von andern organischen Substanzen, wie z. B. von weifsem Wein, entsteht der Niederschlag von arsenichtsaurer Kalkerde ebenfalls später, aufserdem hat er dann ein ganz anderes Ansehn.

Der Niederschlag, der in Auflösungen von arsenichtsauren Salzen durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entsteht, verliert, wenn zugleich mehrere nicht flüchtige, aber ungefärbte, organische Substanzen vorhanden sind, durch längeres Stehen seine gelbe Farbe, und wird nach und nach schwarz. Aus einer gefärbten Auflösung wird durch salpetersaures Silberoxyd gewöhnlich gleich ein schmutziger Niederschlag gefällt.

Die zeisiggrüne Fällung, welche durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in Auflösungen arsenichtsaurer Alkalien entsteht, wird in ihrer Farbe nicht merklich verändert, wenn in der Auflösung nicht flüchtige organische Substanzen vorhanden sind. Dasselbe ist auch bei dem Niederschlage der Fall, der in Auflösungen der arsenichten Säure, die durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden sind, durch Schwefelwasserstoffgas entsteht. Wenn indessen die Auflösungen stark gefärbt sind, so ist die gelbe Farbe des Niederschlages, der in ihnen durch Schwefelwasserstoffgas entsteht, schwer zu bemerken.

Man nimmt an, dafs von allen Reagentien auf arsenichte Säure das Schwefelwasserstoffgas das sicherste sei, besonders, wenn die zu prüfenden Auflösungen nicht dunkel gefärbt sind. In manchen Fällen indessen erhält man durch dieses Reagens in sauren Auflösungen, welche keine Spur von arsenichter Säure, oder von Metalloxy-

den überhaupt enthalten, einen starken gelben Niederschlag. Dies findet z. B. statt, wenn Fleisch, welches viel Fett enthält, mit einer Auflösung von Kali längere Zeit hindurch gekocht, darauf die alkalische Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure übersättigt, und dann filtrirt worden ist. Auch wenn ein solches Fleisch nur mit jenen Säuren längere Zeit gekocht worden ist, so wird in der mit Wasser verdünnten Auflösung, welche sich oft schwer klar filtriren läfst, durch Schwefelwasserstoffgas ein starker gelber Niederschlag erzeugt. Derselbe entsteht auch, wenn man eine solche Auflösung mit einem Alkali übersättigt, zu derselben Schwefelwasserstoff-Ammoniak setzt, und darauf Chlorwasserstoffsäure so lange hinzufügt, bis sie sauer geworden ist.

Die Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds ist noch mehr als Schwefelwasserstoffgas als sicheres Reagens auf arsenichte Säure zu verwerfen, weil mehrere schwach gefärbte Abkochungen organischer Substanzen einen ähnlichen zeisiggrünen Niederschlag wie arsenichte Säure mit diesem Reagens geben können, wenn eine geringe Menge einer Auflösung von Kali hinzugesetzt worden ist. So bewirkt z. B. eine Abkochung von ungebranntem Kaffe in den Auflösungen einer gewissen Menge von schwefelsaurem Kupferoxyd, wenn etwas Kali hinzugesetzt ist, einen grünen Niederschlag, dessen Farbe Aehnlichkeit mit der des arsenichtsauren Kupferoxyds hat; die über demselben stehende Flüssigkeit ist indessen ebenfalls grün gefärbt, auch löst er sich mit grüner und nicht mit blauer Farbe in einem Uebermaafs von Kaliauflösung auf. Noch mehr Aehnlichkeit mit dem arsenichtsauren Kupferoxyd hat der grüne Niederschlag, der in der Abkochung von Zwiebeln durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und einen Zusatz von etwas Kali entsteht. Dies ist um so mehr zu berücksichtigen, da auch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in

ei-

einer Zwiebelabkochung, wenn ein Tropfen Ammoniak hinzugesetzt wird, einen gelben Niederschlag giebt, der in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak auflöslich ist, und einige Aehnlichkeit mit dem arsenichtsauren Silberoxyde hat. Die Farbe desselben ist jedoch etwas schmutziger gelb, als die des arsenichtsauren Silberoxyds; auch wird er durch längeres Stehen von selbst schwarz. Eine Abkochung von ungebranntem Kaffe giebt mit salpetersaurer Silberoxydauflösung nur einen weifsen Niederschlag, der durch einen Tropfen Ammoniak sogleich schwarz wird.

Wenn daher eine Flüssigkeit, die organische Substanzen enthält, auf arsenichte Säure untersucht werden soll, so ist es am besten, die Flüssigkeit, wenn sie klar ist, sie mag übrigens farbenlos oder gefärbt sein, durch etwas Chlorwasserstoffsäure schwach sauer zu machen, und dann Schwefelwasserstoffgas so lange durch dieselbe streichen zu lassen, bis sie ganz damit gesättigt ist. Man läfst sie darauf längere Zeit in der Kälte, oder an einem sehr mäfsig erwärmten Ort stehen, damit sich das Schwefelarsenik ganz vollständig aus der Auflösung absetzen kann. Wenn die Flüssigkeit den Geruch nach Schwefelwasserstoff so ziemlich verloren hat, filtrirt man das Schwefelarsenik auf einem möglichst kleinen Filtrum davon ab, und süfst es aus.

Dieser Gang der Untersuchung darf indessen nicht gewählt werden, wenn in der sauren Flüssigkeit solche organische Stoffe aufgelöst enthalten sind, welche, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, einen gelben Niederschlag hervorbringen, wenn auch keine Spur von arsenichter Säure in derselben enthalten ist.

Wenn die auf Arsenik zu untersuchende Flüssigkeit alkalisch ist, so kann man Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu derselben setzen, und das dadurch entstandene Schwefelarsenik nach einiger Zeit durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure niederschlagen. Das Arsenik wird auf

diese Weise ebenfalls vollständig aus der Auflösung gefällt, wenn das Ganze so lange stehen bleibt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff so ziemlich verschwunden ist. Diese Methode ist besonders dann anwendbar, wenn in der Flüssigkeit statt der arsenichten Säure Arseniksäure enthalten ist, da diese aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas schwieriger als die arsenichte Säure gefällt wird.

Zur Sicherheit ist es nothwendig, dafs man noch aus dem erhaltenen Schwefelarsenik das metallische Arsenik zu erhalten suchen mufs. Dies läfst sich aber aus dem Schwefelarsenik weit schwerer als aus der arsenichten Säure und aus dessen Verbindungen darstellen. Behandelt man das Schwefelarsenik auf Kohle mit der Löthrohrflamme, so verflüchtigt es sich, ohne einen knoblauchartigen Geruch zu entwickeln. Selbst wenn man es mit Soda mengt und in der innern Löthrohrflamme erhitzt, läfst sich die Entwickelung eines knoblauchartigen Geruchs oft nicht deutlich wahrnehmen. Erhitzt man das Schwefelarsenik in einer etwas langen, an beiden Enden offnen, Glasröhre durch die Löthrohrflamme, und hält die Glasröhre ziemlich geneigt, so verwandelt es sich in schweflichte Säure, die entweicht, und in arsenichte Säure, von der sich ein Theil an den oberen kälteren Theil der Röhre als weifses Sublimat absetzt. Hält man die Röhre weniger geneigt, so sublimirt nahe an der erhitzten Stelle rothes Schwefelarsenik. Um nun aus gröfseren Mengen von Schwefelarsenik metallisches Arsenik darzustellen, kann man einen Theil davon in einer offnen Glasröhre oxydiren, und dann die erhaltene arsenichte Säure zu metallischem Arsenik reduciren. Das Verfahren hierbei ist folgendes: Man legt das Schwefelarsenik in eine offne Glasröhre von der Dicke einer Schreibfeder und von vier bis fünf Zoll Länge. Während man nun die Röhre so schräg wie möglich hält, erhitzt man sie mit der Löthrohrflamme dicht über der Stelle, wo das Schwefelarse-

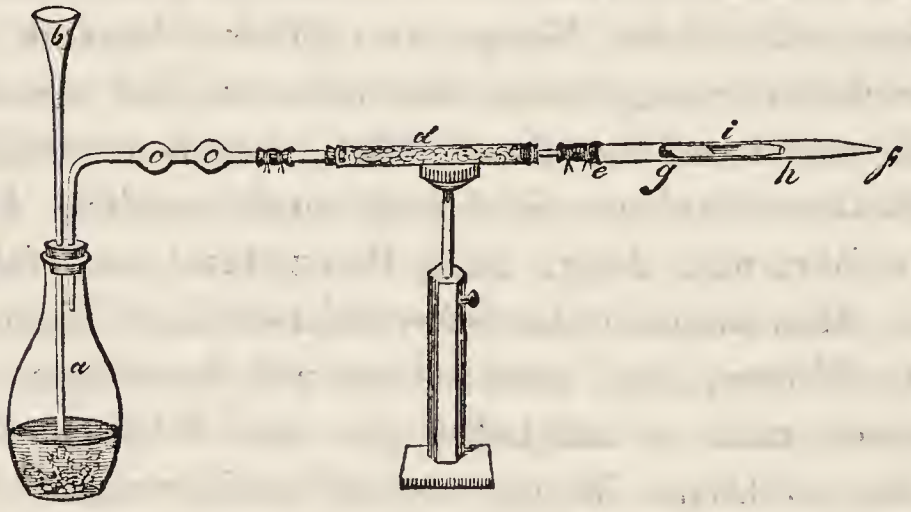
nik liegt; die Dämpfe des Schwefelarseniks treten dann durch den heifsen Theil der Röhre und werden oxydirt. Das Rösten mufs so langsam geschehen, dafs nichts unverbrannt hindurchgeht. Die arsenichte Säure, welche in dem kälteren Theil sich abgesetzt hat, treibt man dann durch die Löthrohrflamme auf eine Stelle zusammen, und zieht die Röhre dicht unter dieser Stelle auf dieselbe Weise, wie es S. 298. gezeigt worden ist, in eine Spitze aus. Hierauf treibt man die arsenichte Säure in diese Spitze, und reducirt sie durch einen Kohlensplitter. Es glückt indessen einem Ungeübten sehr selten, bei diesem Versuch das Rösten gehörig zu leiten; man erlangt jedoch durch eine lange Uebung die nöthigen Handgriffe. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 144.)

Hat man bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen nur eine sehr kleine Menge von Schwefelarsenik erhalten, so darf die angeführte Methode, um das metallische Arsenik aus demselben darzustellen, wegen des möglichen Mifsglückens durchaus nicht angewandt werden. Am besten verfährt man dann, nach Berzelius, auf folgende Weise: Man sammelt das Schwefelarsenik auf einem sehr kleinen Filtrum, und trocknet es auf demselben. Darauf trennt man es möglichst gut vom Filtrum. Wenn man eine so kleine Menge von Schwefelarsenik erhalten hat, dafs man es nicht gut vom Filtrum trennen kann, so löst man es auf dem Filtrum mit einigen Tropfen Ammoniak auf, und dampft die Lösung bei sehr gelinder Wärme auf einem Uhrgläschen ab, worauf das Schwefelarsenik sich leicht vom Glase abnehmen läfst.

Man mengt es darauf mit einem Ueberschufs von Soda, und knetet das Gemenge, wie man gewöhnlich bei Löthrohrversuchen zu thun pflegt, mit etwas Wasser zu einem Teige. Die feuchte Masse bringt man in eine Glasröhre, die ungefähr zwei Linien im Durchmesser hat und einen bis zwei Zoll lang ist; das eine Ende derselben kann in eine offene Spitze ausgezogen sein, die indessen

nicht sehr eng sein darf. Gewöhnlich nimmt man die feuchte Masse auf ein Messer, und streicht sie an dem nicht ausgezogenen Ende der Röhre ab. Diese kleine Röhre schiebt man dann in die Mitte einer weiteren und längeren Glasröhre, die an dem einen Ende ebenfalls in eine offene Spitze ausgezogen ist. Das Ganze verbindet man nun durch eine Cautschuckröhre mit einem Apparat zur Entwickelung von Wasserstoffgas, und zwar so, dafs das ausgezogene Ende jedes dieser beiden Röhren am entferntesten von der Entbindungsflasche zu liegen kommt.

In beistehender Figur ist *a* die Entbindungsflasche, in welcher durch Zink, Wasser und Schwefelsäure, die man durch den Trichter *b* giefst, Wasserstoffgas entwikkelt wird. Das entweichende Wasserstoffgas geht zuerst



durch die Kugeln *c c*, wo der gröfste Theil des mechanisch mit fortgerissenen Wassers sich absetzt; darauf tritt es in die Glasröhre *d*, welche durch eine Cautschuckröhre mit der Entbindungsflasche verbunden, und mit Stücken von Chlorcalcium angefüllt ist, wodurch das Wasserstoffgas vollständig getrocknet wird. Aus dieser Röhre kommt das Wasserstoffgas in die damit verbundene Röhre *e f*, in deren Mitte die kleine Glasröhre *g h* liegt, welche die Mengung von Schwefelarsenik und kohlensaurem Natron bei *g* enthält.

Wenn nun der ganze Apparat mit dem Wasserstoff-

gas angefüllt ist, das nur langsam durch denselben strömen mufs, so erhitzt man die Stelle *g*, wo das Gemenge liegt, sehr wenig, um das Wasser daraus zu vertreiben. Wenn das Ende *h* der kleinen Glasröhre in eine zu feine Spitze ausgezogen ist, so verstopft sich die Oeffnung derselben durch einen Wassertropfen, und der Strom des Gases geht dann nur durch die gröfsere Röhre; dies darf aber nicht geschehen, und kann durch eine gröfsere Oeffnung der Spitze *h* leicht vermieden werden. Ist das Gemenge trocken, so erhitzt man es sehr schnell durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge. Das Wasserstoffgas reducirt dann in dem arsenikschweflichten Salze das Arsenik, und dies setzt sich bei *i* ab. Erhitzt man zu langsam, so sublimirt etwas Schwefelarsenik unzersetzt. Auf diese Weise kann aus den kleinsten Mengen von Schwefelarsenik das Arsenik metallisch dargestellt werden.

Eine einfachere Methode, um aus kleinen Mengen von Schwefelarsenik das Arsenik metallisch darzustellen, ist von Liebig angegeben worden, doch ist diese lange nicht so sicher. Das Verfahren dabei ist folgendes: Man zieht eine Glasröhre in eine nicht zu feine Spitze aus, ungefähr von der Dicke, wie sie im beistehenden Holzschnitt abgebildet ist. In die Spitze *b* bringt man nun die kleine Menge von getrocknetem Schwefelarsenik, und schüttet

auf dasselbe eine Schicht von frisch verkohltem weinsteinsauren Kalke, ohne es damit zu mengen, so dafs die ausgezogene Spitze davon beinahe angefüllt wird. Darauf erhitzt man den Theil der Glasröhre, in welchem die verkohlte weinsteinsaure Kalkerde enthalten ist, sehr gelinde; am besten geschieht dies durch die kleinste Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge. Allmählig verstärkt

man dann die Hitze, und wenn die verkohlte weinsteinsaure Kalkerde glüht, bringt man die Spitze *b* der Röhre in die Flamme. Die Dämpfe des Schwefelarseniks treten dann durch das glühende Gemenge von Kohle und Kalkerde und werden zersetzt; der Schwefel verbindet sich mit dem Kalk zu Schwefelcalcium, während Kohlenoxydgas entweicht, und das metallische Arsenik setzt sich in *a* ab. Bei diesem Versuche ereignet es sich aber häufig, dafs der gröfste Theil des Schwefelarseniks unzersetzt sublimirt, wenn das kohlige Gemenge nicht stark genug erhitzt gewesen ist, als die Dämpfe des Schwefelarseniks hindurch strichen. Hat man daher sehr kleine Mengen von Schwefelarsenik erhalten, so mufs man die von Berzelius vorgeschlagene Methode dieser vorziehen, obgleich sie etwas umständlicher ist als jene.

Sicherer noch, als nach der Methode von Liebig, geschieht die Zersetzung des Schwefelarseniks, wenn man dies im trocknen Zustande mit oxalsaurer Kalkerde mengt, und das Gemenge in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von kleinem Durchmesser über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge glüht. Es entweicht dabei zwar manchmal eine Spur von Schwefelarsenik, doch wird der gröfste Theil davon zersetzt, und das metallische Arsenik setzt sich an den kälteren Theil der Glasröhre ab. Mengt man das Schwefelarsenik mit einem Ueberschufs von oxalsaurer Kalkerde und etwas kohlensaurem Ammoniak, so erfolgt die Reduction des Arseniks noch vollständiger. Bei diesem Verfahren hat man auch nicht zu befürchten, dafs durch zu schnelles Erhitzen die Masse in die Höhe getrieben wird, was bei der Anwendung von verkohlter weinsteinsaurer Kalkerde oft der Fall sein kann.

Es glückt auch sehr gut, nach folgender Methode, welche Fischer vorgeschlagen hat, das metallische Arsenik aus dem Schwefelarsenik darzustellen. Man löst dasselbe in einem Ueberschufs von Ammoniak auf, wo-

bei, wenn dasselbe mit freiem Schwefel gemengt ist, derselbe ungelöst zurückbleibt, und setzt zu der Auflösung so lange von einer Auflösung des salpetersauren Silberoxyds hinzu, bis noch ein schwarzer Niederschlag von Schwefelsilber entsteht. Man filtrirt dasselbe ab, fügt zu der filtrirten Flüssigkeit etwas Chlornatrium hinzu, um das arsenichtsaure Silberoxyd in Chlorsilber zu verwandeln, welches in dem freien Ammoniak aufgelöst bleibt, und dampft sie dann vorsichtig bis zur Trocknifs ab. Die trockene Masse, welche aus arsenichtsaurem und salpetersaurem Natron, aus Chlorsilber und überschüssig hinzugesetztem Chlornatrium besteht, wird, mit Kohlenpulver gemengt, in einer Röhre auf die Weise erhitzt, wie es S. 300. gezeigt worden ist. Man erhält dann einen Spiegel von Arsenik. — Die Vorsichtsmaafsregeln, welche man bei dieser Untersuchung beobachten mufs, sind, im Anfange das Schwefelarsenik in einer nicht zu geringen Menge von Ammoniak aufzulösen, damit das arsenichtsaure Silberoxyd, und später das Chlorsilber, vollständig durch dasselbe aufgelöst werden, und ferner nicht mehr von der Auflösung des salpetersauren Silberoxyds zu der des Schwefelarseniks in Ammoniak hinzuzufügen, als nothwendig ist, weil, wenn zuletzt die trockene Masse mit Kohlenpulver behandelt wird, eine Verpuffung entstehen kann, wenn dasselbe zu viel salpetersaures Natron enthält. — Das Schwefelarsenik, welches aus Auflösungen von Arseniksäure durch Schwefelwasserstoffgas gefällt worden ist, kann auf dieselbe Weise behandelt werden; es bildet in der ammoniakalischen Auflösung, nach dem Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd, arseniksaures Silberoxyd.

Wenn die durch arsenichte Säure vergiftete organische Substanz keine klare Auflösung, sondern eine ganz trübe Flüssigkeit bildet, oder wenn kleine Mengen der arsenichten Säure mit breiartigen oder festen organischen Substanzen gemengt sind, so verfährt man bei der Unter-

suchung auf eine andere Weise. Zuerst mufs man zusehen, ob sich im Bodensatze der Flüssigkeit, oder in der breiartigen oder festen organischen Substanz nicht ungelöste arsenichte Säure befindet. Die meisten Vergiftungen durch arsenichte Säure geschehen, wegen der Schwerlöslichkeit der Säure in Wasser, nicht mit vollständigen Auflösungen derselben, sondern gewöhnlich ist sie als Pulver, oder als kleine Körner mit der vergifteten Substanz gemengt. Um nun die ungelöste arsenichte Säure mechanisch davon zu trennen, übergiefst man die Substanzen mit kaltem Wasser, und rührt sie um; die arsenichte Säure sinkt dann oft früher zu Boden als die andern Substanzen. Findet man nur die kleinsten Körnchen von arsenichter Säure, so kann man aus diesen sehr leicht auf die vorhin (S. 298.) angeführte Weise das metallische Arsenik darstellen.

Wenn bei diesem Versuche nichts von der festen Säure gefunden wird, so mufs man die ganze Masse der chemischen Untersuchung unterwerfen. Man befolgt hierbei gewöhnlich eine Methode, welche zuerst von meinem Vater vorgeschlagen worden ist (Gehlen's Journal für Chemie und Physik, T. II. S. 665.). Man schneidet die feste organische Substanz, z. B. den ganzen Magen des Vergifteten, in kleine Stücke, und kocht ihn mit dem ganzen Inhalte in einer Schale von Porzellan mit einer hinreichenden Menge von Wasser, zu welchem man, je nachdem man eine gröfsere oder kleinere Menge von organischer Substanz zu bearbeiten hat, zwei bis vier Quentchen reines Kali setzt. Breiartige Substanzen, wie z. B. das, was ein Vergifteter durch Erbrechen von sich gegeben hat, werden, wenn keine feste arsenichte Säure darin gefunden worden ist, auf ähnliche Weise behandelt. Nach dem Kochen drückt man die Flüssigkeit durch ein Tuch; das Zurückgebliebene kann man noch einmal mit der Hälfte des Wassers kochen, und die durchgeseihten Brühen zusammenmengen. Durch dieses Verfahren

wird alle arsenichte Säure aufgelöst; sie mag in den Falten des Magens versteckt gewesen sein, oder als zu feines Pulver der Aufsuchung entgangen sein, da sie durch den Zusatz von Kali leicht aufgelöst wird. Durch das Kali ist zugleich auch ein grofser Theil von der organischen Substanz mit aufgelöst, so dafs die Auflösung gewöhnlich ganz dunkel gefärbt ist. Man erwärmt nun die Auflösung, und setzt nach und nach Salpetersäure zu derselben, womit man so lange fortfährt, bis die Auflösung sauer und hellgelb geworden ist. Nach dem vollständigen Erkalten wird dann die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Fette filtrirt. Darauf setzt man so viel kohlensaures Kali zu der Auflösung, dafs diese beinahe, aber nicht völlig gesättigt wird, und kocht sie dann einige Minuten, um die Kohlensäure zu verjagen. Zu der klaren, schwachsauren Flüssigkeit wird nun Kalkwasser im Uebermaafs gesetzt; bevor man den dadurch entstandenen Niederschlag abfiltrirt, kann man das Ganze kurze Zeit hindurch kochen. Dieser Niederschlag besteht aus arsenichtsaurer Kalkerde, und enthält aufserdem gewöhnlich noch phosphorsaure Kalkerde und etwas organische Materie; bisweilen enthält er auch arseniksaure Kalkerde. Der abfiltrirte Niederschlag wird ausgesüfst und sorgfältig getrocknet; darauf mengt man ihn mit geglühtem Kohlenpulver und etwas Borsäure. Hat man nur einen sehr geringen Niederschlag erhalten, so glüht man das Gemenge auf die Weise, wie es S. 300. gezeigt worden ist, um das metallische Arsenik daraus darzustellen. Wenn man einen gröfseren Niederschlag erhalten hat, so bringt man das Gemenge in eine kleine gläserne Retorte, an welche eine kleine Vorlage gelegt wird, und erhitzt es über Kohlen allmählig bis zum Glühen; es bildet sich dann ein Anflug von metallischem Arsenik in der Wölbung der Retorte oder im hintern Theile des Halses der Retorte.

Diese Methode giebt immer ein sicheres Resultat, wenn die Menge der arsenichten Säure in der vergifteten

Substanz nicht gar zu gering gewesen ist. Da die arsenichtsaure Kalkerde in den Auflösungen mehrerer Salze mehr oder weniger auflöslich ist (S. 295.), so hat man in neuern Zeiten diese Methode dahin abgeändert, dafs man zu der vom ausgeschiedenen Fett abfiltrirten Flüssigkeit nur etwas Alkali setzt, so dafs sie noch ziemlich stark sauer bleibt, und dann Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe leitet. Man läfst dann die Flüssigkeit so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff so ziemlich verschwunden ist, und das gebildete Schwefelarsenik sich vollständig abgesetzt hat. Darauf sammelt man das Schwefelarsenik auf einem möglichst kleinen Filtrum und süfst es aus. Wenn es dann vollständig getrocknet ist, behandelt man es auf die Weise, wie es Seite 307. gezeigt worden ist, um das metallische Arsenik aus demselben darzustellen. — Diese Abänderung der Methode ist indessen in vielen Fällen nicht anwendbar, da durch das Behandeln von organischen Materien, welche Fett und Fleisch enthalten, mit Kali, und selbst auch blofs mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure in der sauren Auflösung oft Substanzen enthalten sind, welche durch Schwefelwasserstoffgas gelb gefällt werden (S. 304.).

Wenn man nach der zuerst angeführten Methode aus dem durch Kalkwasser erhaltenen Niederschlag durch Reduction mit Kohlenpulver kein metallisches Arsenik erhalten hat, so kann man immer noch die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch eine Säure wieder sauer machen, und sie dann mit Schwefelwasserstoffgas behandeln, wenn die so eben angeführten Substanzen in der Auflösung nicht enthalten sind.

Man hat vorgeschlagen, die durch arsenichte Säure vergiftete organische Substanz mit Königswasser oder mit Chlorgas zu behandeln, um gleich eine Flüssigkeit zu erhalten, die nicht dunkel gefärbt ist, und das Auskochen mit Kalilösung zu ersparen. Die arsenichte Säure wird dabei in Arseniksäure verwandelt, welche durch Schwe-

felwasserstoffgas schwieriger gefällt wird, als die arsenichte Säure.

20. Säuren der Kohle.

a. Kohlensäure.

Die Kohlensäure bildet in ihrem reinen Zustande ein farbenloses, geruchloses Gas, das nicht brennbar ist, und auch das Verbrennen anderer Körper und die Respiration nicht unterhalten kann. Das Gas ist schwerer als die atmosphärische Luft, weshalb man es beinahe wie eine tropfbare Flüssigkeit aus einem Gefäfse in das andere giefsen kann; es mengt sich jedoch, wie alle Gasarten, ziemlich schnell mit der atmosphärischen Luft. Das befeuchtete blaue Lackmuspapier wird dadurch geröthet, doch verschwindet diese Röthung an der Luft. In Wasser löst sich die Kohlensäure auf; wenn aber die Auflösung längere Zeit der Luft ausgesetzt oder gekocht wird, so entweicht die Kohlensäure fast gänzlich aus ihr. Durch die Auflösung der Kohlensäure in Wasser wird das blaue Lackmuspapier eben so, wie durch die gasförmige Säure geröthet, und die rothe Farbe verschwindet ebenfalls an der Luft. Kalkwasser, Barytwasser und Strontianwasser bringen in derselben weifse Niederschläge von kohlensaurer Kalkerde, Baryterde und Strontianerde hervor; setzt man indessen nur wenig Kalkwasser zu der Auflösung, so verschwindet der Niederschlag beim Umschütteln; auch wird er, wenn die Menge desselben gröfser ist, durch mehr hinzugesetztes kohlensaures Wasser aufgelöst.

Von den Salzen der Kohlensäure sind die, welche ein Alkali zur Base haben, sowohl im sauren, als auch im neutralen Zustande, in Wasser löslich. Die Verbindungen der Kohlensäure mit Erden und eigentlichen Metalloxyden sind aber im neutralen Zustande in Wasser unlöslich. Deshalb werden die Auflösungen der Salze

der Erden und Metalloxyde durch Auflösungen neutraler kohlensaurer Alkalien gefällt. Verbindet sich bei dieser Zersetzung die Kohlensäure nicht mit der Base, so entweicht sie unter Brausen, und die Base scheidet sich aus; dies ist der Fall, wenn z. B. neutrale Thonerdesalze durch kohlensaure Alkalien gefällt werden. In den Auflösungen der neutralen kohlensauren Alkalien entstehen nicht nur durch die Salze der Erden Niederschläge, sondern durch die Auflösungen einiger Erden selbst, wie durch Kalk-, Baryt- und Strontianwasser.

Die kohlensauren Alkalien, wenn sie einen Ueberschufs von Kohlensäure enthalten, sind im Wasser schwerlöslicher, als die neutralen kohlensauren Alkalien. Die Auflösungen der zweifach kohlensauren Alkalien bringen in den Auflösungen von einigen wenigen Erden und Metalloxyden keine Niederschläge hervor, in welchen durch die der neutralen kohlensauren Alkalien Fällungen erzeugt werden. Zu diesen gehören besonders die Auflösungen der Talkerde (S. 37.).

Die Auflösungen der kohlensauren Salze in Wasser werden durch alle Säuren, die in Wasser auflöslich sind, zersetzt, wobei die Kohlensäure unter Brausen entweicht. Ist die Menge des kohlensauren Salzes zu gering, so bemerkt man kein Brausen, weil dann die ausgeschiedene Kohlensäure im Wasser aufgelöst bleibt. Auch wenn die Menge des kohlensauren Salzes gröfser, oder auch sehr bedeutend ist, so entsteht doch durch die ersten Tropfen der hinzugesetzten Säure nur ein geringes Brausen, das oft fast gar nicht zu bemerken ist; dies kommt daher, weil dann die ausgetriebene Kohlensäure sich mit dem noch unzersetzten Theile des Salzes verbindet, und damit ein saures kohlensaures Salz bildet. Man mufs daher nach und nach so viel Säure zu der Auflösung des kohlensauren Salzes setzen, dafs die Zersetzung vollständig geschieht, wobei dann die Kohlensäure nach und nach unter desto stärkerem Brausen entweicht. Wenn man dahingegen von der

Auflösung des kohlensauren Salzes etwas in die Auflösung der Säure gieſst, so entsteht gleich im Anfange ein starkes Brausen.

Alle in Wasser unauflösliche kohlensaure Salze werden im gepulverten Zustande durch freie Säure unter Entwickelung von Kohlensäuregas zersetzt, und lösen sich dann darin auf, wenn die Base des kohlensauren Salzes mit der angewandten Säure eine auflösliche Verbindung bildet. Es kann daher aus dieser sauren Auflösung, wenn die Kohlensäure vollständig entwichen ist, durch Uebersättigung mit Ammoniak das in Wasser unlösliche kohlensaure Salz nicht wieder gefällt werden; doch kann dadurch ein Niederschlag entstehen, wenn die Base des Salzes sich aus den Auflösungen ihrer in Wasser auflöslichen Salze durch Ammoniak fällen läſst; dieser Niederschlag besteht dann aber nur aus der Base. Hierdurch unterscheiden sich alle Niederschläge, die durch kohlensaure Alkalien entstehen, von denen die durch andere alkalische Salze gefällt werden, deren Säuren mit Erden und Metalloxyden, wie die Kohlensäure, auch unlösliche Verbindungen geben. Wenn man eine Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron zu einer Auflösung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium, oder zu andern auflöslichen Salzen der Baryterde und Kalkerde setzt, und den entstandenen Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auflöst, so entsteht dieser durch Uebersättigung mit Ammoniak nicht wieder. Nimmt man aber statt des kohlensauren Alkali's z. B. phosphorsaures Alkali, und löst die dadurch erhaltene Fällung in Chlorwasserstoffsäure auf, so erhält man durch Uebersättigung mit Ammoniak wieder einen Niederschlag von phosphorsaurer Baryterde oder Kalkerde.

Das Brausen, welches bei der Zersetzung der kohlensauren Salze entsteht, ist von keinem sehr charakteristischen Geruche begleitet. Zersetzt man sie durch verdünnte Schwefelsäure, und hält einen Glasstab, der mit Ammoniak benetzt ist, darüber, so bemerkt man fast gar

keine weifse Nebel. Hierdurch unterscheidet sich die entweichende Kohlensäure von andern gasförmigen Säuren, die aus ihren Verbindungen durch Schwefelsäure unter Brausen ausgetrieben werden.

Manche unlösliche kohlensaure Salze entwickeln unter gewissen Umständen bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure keine Kohlensäure. Dies ist besonders der Fall bei den in der Natur vorkommenden Verbindungen der Kohlensäure mit der Talkerde und Kalkerde (Bitterspath, Dolomit), und mit dem Eisenoxydul (Spatheisenstein), welche fast gar nicht im Anfange brausen, wenn sie in ganzen Stücken mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen werden; beim Erhitzen werden sie aber dadurch unter Brausen zersetzt. Ebenfalls brausen sie auch, wenn sie im gepulverten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure in der Kälte behandelt werden. Die kohlensaure Baryterde, besonders die in der Natur vorkommende, erleidet gleichfalls durch gewöhnliche Salpetersäure fast gar keine Zersetzung; wenn man indessen die Säure mit Wasser verdünnt, so löst sie sich darin unter Brausen auf.

Durch Glühen verlieren die neutralen kohlensauren Salze, welche ein feuerbeständiges Alkali zur Base haben, ihre Kohlensäure nicht; die zweifach kohlensauren feuerbeständigen Alkalien verlieren durch's Glühen nur ihren Ueberschufs von Kohlensäure, und verwandeln sich in neutrale Salze. Auch die kohlensaure Baryterde und Strontianerde werden durch's Glühen nicht zersetzt. Die kohlensaure Kalkerde verliert durch sehr starkes Glühen in einem kleinen Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge nur einen kleinen Theil ihrer Kohlensäure; durch eine stärkere Hitze, oder wenn man während des Glühens Wasserdämpfe über die kohlensaure Kalkerde streichen läfst, kann die Kohlensäure aber ganz daraus verjagt werden. Die übrigen kohlensauren Salze verlieren alle dadurch, selbst schon bei einer nicht sehr

starken Hitze, die Kohlensäure. Säuren, oder wie Säuren wirkende Oxyde, die in Wasser unlöslich sind, wie die Kieselsäure, Titansäure, Tantalsäure, das Zinnoxyd u. s. w., und daher aus den Auflösungen kohlensaurer Salze die Kohlensäure nicht entwickeln können, vertreiben diese aus den kohlensauren Alkalien, wenn sie damit geschmolzen werden.

Wenn die kohlensauren Alkalien mit Kohlenpulver gemengt und stark geglüht werden, verlieren sie ihre Kohlensäure, die durch die Kohle in Kohlenoxyd verwandelt wird, das gasförmig entweicht.

Die im Wasser auflöslichen neutralen kohlensauren Salze bläuen rothes Lackmuspapier stark. Auch die Auflösungen der zweifach kohlensauren Salze bläuen das rothe Lackmuspapier, aber schwächer.

Die kohlensauren Salze können von andern Salzen dadurch sehr gut unterschieden werden, dafs sie bei der Behandlung mit in Wasser auflöslichen Säuren, sie mögen nun auflöslich oder unlöslich im Wasser sein, unter Brausen ein geruchloses Gas von Kohlensäure entwickeln.

---

b. Oxalsäure.

Die Oxalsäure bildet Krystalle, die in warmer Luft einen Theil ihres Krystallisationswassers verlieren und zu einem Mehle zerfallen. Sie ist in Wasser löslich, die Krystalle derselben lösen sich bisweilen mit Knistern darin auf. Die Auflösung ist stark sauer. Wenn die krystallisirte Säure erhitzt wird, so verflüchtigt sich ein Theil von ihr unzersetzt, und setzt sich als krystallinisches Sublimat ab, ein anderer Theil wird dabei aber in Kohlensäuregas, Kohlenoxydgas und in Ameisensäure verwandelt.

Die Oxalsäure bildet nur mit den Alkalien und einigen wenigen Metalloxyden, wie mit Zinnoxyd, Chrom-

oxyd, der Thonerde, dem Eisenoxyd u. s. w., Salze, die in Wasser auflöslich sind. Die neutralen Verbindungen der Oxalsäure mit den Alkalien lösen sich in Wasser leichter auf als die sauren. Die Verbindungen der Oxalsäure mit den meisten Erden und Metalloxyden sind in Wasser theils ganz unlöslich, theils sehr schwerlöslich. Sie lösen sich indessen alle in freien Säuren auf, doch gehört oft eine nicht unbeträchtliche Menge von freier Säure dazu, um ein in Wasser unlösliches oxalsaures Salz aufzulösen.

Von allen oxalsauren Verbindungen ist wohl die oxalsaure Kalkerde die im Wasser unlöslichste. Man kann daher die kleinste Spur von Oxalsäure in einer neutralen Auflösung entdecken, wenn man etwas von einer Auflösung von Chlorcalcium oder von einem andern neutralen Kalkerdesalze hinzufügt. Es entsteht dann ein weifser Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde, der, wenn die Menge der Oxalsäure nur gering ist, sich erst nach längerer Zeit, oder beim Erwärmen absondert. In freier Chlorwasserstoffsäure und in Salpetersäure ist dieser Niederschlag zwar auflöslich, doch nicht in kleinen Mengen derselben. In freier Oxalsäure, Essigsäure und andern organischen Säuren ist die oxalsaure Kalkerde noch weniger löslich (S. 32.); daher wird schon durch eine Auflösung von freier Oxalsäure und von zweifach oxalsaurem Kali in den neutralen Kalkerdesalzen ein Niederschlag bewirkt. Am meisten wird aber das Verhalten der Oxalsäure zur Kalkerde dadurch charakterisirt, dafs selbst in einer Auflösung von der schwerlöslichen schwefelsauren Kalkerde nicht nur durch eine Auflösung von einem neutralen oxalsauren Salze ein weifser Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde entsteht, sondern auch durch Auflösungen saurer oxalsaurer Salze, und auch durch eine Auflösung von freier Oxalsäure. Hierdurch besonders kann man die Oxalsäure von andern Säuren unterscheiden, die mit der Kalkerde schwerlösliche oder unlösliche Salze bil-

bilden, da durch keine andere freie Säure in einer Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde eine Fällung, wenigstens nicht so schnell, bewirkt wird. Nur die Auflösung der Traubensäure giebt unter ähnlichen Umständen mit einer Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde einen Niederschlag von traubensaurer Kalkerde, welcher jedoch weit später erscheint (gewöhnlich erst nach 12 bis 24 Stunden) und mehr krystallinisch aussieht.

Die Auflösungen der neutralen oxalsauren alkalischen Salze, so wie auch die Auflösungen der sauren oxalsauren Salze und auch der freien Oxalsäure, bringen in den neutralen, und selbst in sauren Auflösungen sehr vieler Salze, welche eine Erde oder ein Metalloxyd zur Base haben, Niederschläge hervor, von denen beim Verhalten der einzelnen Basen gegen Reagentien geredet worden ist.

Die Auflösung der freien Oxalsäure, so wie die Auflösungen aller oxalsauren Salze in einer freien Säure, z. B. in Chlorwasserstoffsäure, reduciren beim Kochen eine Auflösung von Goldchlorid leichter als organische Säuren. Ist die Menge des Goldchlorids in der Auflösung beträchtlich, so entweicht beim Kochen das durch die Zersetzung der Oxalsäure entstandene Kohlensäuregas unter Brausen (S. 152.).

Wird gepulvertes Mangansuperoxyd, so wie auch rothes oder braunes Bleisuperoxyd, mit einer concentrirten Auflösung von Oxalsäure übergossen, so entwickelt sich aus dieser nach kurzer Zeit Kohlensäuregas unter Brausen. Uebergiefst man es mit concentrirten Auflösungen von sauren oxalsauren Salzen, so entwickeln diese ebenfalls Kohlensäuregas unter Brausen; bei den neutralen oxalsauren Salzen geschieht dies aber erst, wenn etwas freie Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt wird.

Wenn man krystallisirte Oxalsäure, oder auch oxalsaure Salze mit concentrirter Schwefelsäure mäfsig

erwärmt, und zwar letztere mit etwas mehr Schwefelsäure als zur Sättigung der Base erfordert wird, so findet eine rasche Gasentwickelung von Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas unter Brausen statt. Geschieht der Versuch in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, so brennt das entweichende Gas an der Mündung mit der blauen Flamme des Kohlenoxydgases, wenn man es entzündet. Sammelt man das entweichende Gas in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre über Wasser, und schüttelt es in derselben mit etwas Wasser und etwas reinem Kali, so wird die Hälfte des Gases absorbirt; das nicht absorbirte Gas besteht dann aus Kohlenoxydgas, welches, wenn es angezündet wird, lebhafter mit blauer Flamme brennt, als wenn das Kohlensäuregas nicht von ihm getrennt ist. Schüttelt man das entwickelte Gas, statt mit Kaliauflösung, mit Kalkwasser, so wird dies stark getrübt. Die nach dem Erwärmen der Oxalsäure oder des oxalsauren Salzes mit concentrirter Schwefelsäure zurückbleibende Flüssigkeit ist nicht gefärbt; hat sie indessen eine schwarze oder braune Farbe erhalten, so war die Oxalsäure oder das oxalsaure Salz nicht rein, sondern enthielt eine organische Substanz. Wenn diese in gröfserer Menge vorhanden ist, so bemerkt man auch beim längeren Erhitzen mit Schwefelsäure einen Geruch nach schweflichter Säure. — Nimmt man bei diesem Versuche, statt der gewöhnlichen concentrirten Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure, so findet die Entwickelung von Kohlensäuregas und von Kohlenoxydgas schon in der Kälte statt, wenn das oxalsaure Salz trocken ist, oder die Oxalsäure durch Verwitterung einen Theil ihres Krystallisationswassers verloren hat.

Durch's Glühen werden alle oxalsauren Salze zersetzt, aber auf verschiedene Weise. Die neutralen Verbindungen der Oxalsäure mit den feuerbeständigen Alkalien, der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde verwandeln

sich beim Glühen in neutrale kohlensaure Verbindungen, während Kohlenoxydgas entweicht. Geschieht das Glühen in einer kleinen Retorte, so brennt daher das sich entwickelnde Gas mit blauer Flamme, wenn es angezündet wird. Das als Rückstand bleibende kohlensaure Salz sollte eigentlich von weifser Farbe sein; es hat aber immer, wenn auch das oxalsaure Salz von der gröfsten Reinheit war, eine gräuliche Farbe; dies liegt entweder daran, dafs es nicht möglich ist, das oxalsaure Salz von der gröfsten Reinheit darzustellen, oder vielleicht daran, dafs ein kleiner Theil des Kohlenoxydgases bei seiner Entwickelung einen Theil seines Kohlengehaltes verliert. Beim Glühen von unreinen oxalsauren alkalischen Salzen, wie z. B. von dem im Handel vorkommenden Kleesalz, ist der Rückstand oft schwarz. — Wird bei dem Glühen eine sehr starke Hitze angewandt, so verliert die als Rückstand bleibende kohlensaure Kalkerde einen Theil ihrer Kohlensäure.

Die sauren Verbindungen der Oxalsäure mit den feuerbeständigen Alkalien verwandeln sich beim Glühen in neutrale kohlensaure Salze, während ein Gemenge von viel Kohlenoxydgas mit wenig Kohlensäuregas entweicht.

Das oxalsaure Ammoniak giebt beim Erhitzen, aufser Wasser, Ammoniak, kohlensaures Ammoniak, Kohlenoxydgas, Cyangas, noch einen besonderen Körper, das Oxamid, welcher flüchtig und im Wasser nur wenig auflöslich ist.

Die Verbindungen der Oxalsäure mit solchen Basen, die sich entweder gar nicht mit Kohlensäure verbinden können, oder deren kohlensaure Verbindungen durch's Glühen sehr leicht ihre Kohlensäure verlieren, werden durch's Glühen so zersetzt, dafs die Basen allein zurückbleiben, während gleiche Volume von Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas entweichen. Von dieser Art sind die Verbindungen der Oxalsäure mit der Talkerde, der Thonerde, dem Manganoxydul, Chromoxyd, der Titansäure u. s. w.

Die Verbindungen der Oxalsäure mit solchen Metalloxyden, welche durch Kohlenoxyd reducirt werden, zersetzen sich beim Glühen auf die Weise, dafs regulinisches Metall zurückbleibt, während nur Kohlensäuregas entweicht. Dies ist der Fall bei den Verbindungen der Oxalsäure mit dem Eisenoxydul, Eisenoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Kupferoxyd u. s. w. — Die Verbindungen der Oxalsäure mit dem Bleioxyd und dem Zinkoxyd sollen sich beim Glühen in einer Retorte in Suboxyde verwandeln.

Die Oxalsäure und die oxalsauren Salze zeichnen sich im festen Zustande durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure, und in ihren Auflösungen durch ihr Verhalten gegen eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde so aus, dafs sie nicht mit andern Substanzen verwechselt werden können.

Kohle und Sauerstoff, in Verbindung mit Wasserstoff, bilden eine grofse Reihe von Säuren, welche man organische Säuren zu nennen pflegt. Diese liefern mit Basen Salze, welche sich von andern, durch unorganische Säuren gebildete Salze, vorzüglich dadurch unterscheiden, dafs sie beim Erhitzen in einer kleinen Retorte ähnliche Destillations-Produkte, wie andere organische Substanzen, geben, und dabei einen Rückstand hinterlassen, der freie Kohle enthält, und daher schwarz gefärbt ist. Es liegt aufserhalb der Gränzen dieses Handbuchs anzuführen, wie sich diese organische Säuren von einander unterscheiden.

Kohle, Sauerstoff, in Verbindung mit Wasserstoff und Stickstoff, bilden ebenfalls eine Reihe von Säuren, welche vorzüglich in animalischen Substanzen gefunden werden, wie z. B. die Harnsäure und die Hippursäure. Bisweilen fehlt in manchen dieser Säuren der Wasserstoff. In einigen dieser Säuren ist Stickstoff mit der Kohle in dem

Verhältnifs wie im Cyan enthalten. Zu diesen gehören folgende drei:

1) Die Knallsäure. Sie ist in ihrem freien Zustande noch nicht bekannt, sondern nur in ihren Verbindungen mit Basen. Sie bildet mit diesen Salze, welche durch erhöhte Temperatur mit sehr heftigen und gewöhnlich äufserst gefährlichen Explosionen zersetzt werden. Einige derselben, ganz besonders das knallsaure Silberoxyd (Brugnatelli's Knallsilber) und das knallsaure Quecksilberoxydul (Howard's Knallquecksilber), detoniren schon bei Berührung mit einem harten Körper.

Die knallsauren Salze, welche ein eigentliches Metalloxyd enthalten, bilden mit knallsauren Alkalien und mit knallsauren alkalischen Erden Doppelsalze, die sich im Wasser schwer auflösen. Sie detoniren ebenfalls gewöhnlich heftig bei Erhitzung (was bei einigen wenigen indessen nicht der Fall ist), und wenn sie durch Salpetersäure erhitzt werden, geben sie schwerlösliche saure Salze.

2) Die Cyansäure ist in ihrem wasserfreien Zustande noch nicht dargestellt worden, wohl aber in ihren Verbindungen mit Wasser und mit Basen. Letztere können beim Ausschlufs der Luft geglüht werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden; man bereitet daher das Kalisalz, nach Wöhler, indem man Kaliumeisencyanür mit Mangansuperoxyd schwach glüht, und die geglühte Masse mit wasserhaltigem Alkohol auskocht, worauf sich aus demselben das Salz beim Erkalten durch Krystallisation absondert. Wenn man die Auflösungen der cyansauren Salze durch eine Säure zersetzt, so wird die Cyansäure durch das Wasser in zweifach kohlensaures Ammoniak zersetzt, dessen Kohlensäure gasförmig entweicht, wenn ein Ueberschufs der Säure angewandt wird. Auch die reine Auflösung der cyansauren Alkalien in Wasser verwandelt sich beim längeren Stehen in zweifach kohlensaures Alkali, während Ammoniak dabei frei wird. Die Auflösungen der cyan-

sauren Alkalien geben mit neutralen Silberoxyd- und Bleioxydauflösungen weifse Niederschläge, welche indessen nicht ganz unauflöslich im Wasser sind; der Niederschlag, der dadurch in Bleioxydauflösungen entsteht, wird mit der Zeit krystallinisch. Das cyansaure Silberoxyd zersetzt sich auch beim Ausschlufs der Luft, unter Entzündung und Geräusch, doch ist letzteres nicht sehr stark. Die Verbindung der Cyansäure mit Ammoniak kann sich unverändert in kaltem Wasser auflösen; man kann darin die Cyansäure, so wie das Ammoniak, auf die bekannte Weise durch Kali entdecken (S. 20.). Wird die Auflösung indessen abgedampft, so verwandelt sich, ohne dafs etwas abgeschieden wird, das cyansaure Ammoniak, nach Wöhler, in diejenige Substanz, welche Harnstoff genannt wird und sich im Urin findet. In dieser kann man die Gegenwart des Ammoniaks nicht vermittelst Kali in der Kälte finden; auch kann man die der Cyansäure eben so wenig darin entdecken.

Die Cyansäure in ihrem wasserhaltigen Zustande, wie sie durch Erhitzung der Cyanursäure erhalten wird, ist eine farblose, dünnflüssige, flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem Geruche, der die Augen zu Thränen reizt. Auf die Haut gebracht, erzeugt sie darauf unter heftigen Schmerzen eine weifse Blase. Ihr Dampf läfst sich nicht entzünden und röthet Lackmuspapier. Sie ist von sehr geringer Beständigkeit, und kann nur in einem Glase, welches mit einer Kälte erregenden Mischung umgeben ist, aufgefangen werden. Sie wird bei der gewöhnlichen Lufttemperatur trübe, fängt an zu kochen, erwärmt sich bedeutend von selbst, und es entstehen in der breiartig gewordenen Masse hinter einander heftige Explosionen. Die Säure verwandelt sich in eine trockene, feste, geruchlose, weifse Substanz, ohne dabei, nach Liebig und Wöhler, in ihrer quantitativen Zusammensetzung eine Veränderung zu erleiden, in unlösliche Cyanursäure. Diese Umwandlung geschieht langsamer und ohne Explosionen bei niedriger Temperatur. — Wird die flüs-

sige Cyansäure als Dampf in Wasser geleitet, so wird sie davon absorbirt. Das Wasser erwärmt sich, es bildet Kohlensäure und Ammoniak, so wie auch Harnstoff und etwas unlösliche Cyanursäure, und die Flüssigkeit reagirt alkalisch.

3) Die Cyanursäure bildet Krystalle, wenn sie, nach Liebig und Wöhler, aus dem Harnstoff auf die Weise erhalten wird, dafs man denselben bis zu seiner Zersetzung erhitzt, die nach der Zersetzung zurückbleibende Masse in kochender Schwefelsäure auflöst, so lange Salpetersäure hinzutröpfelt, bis die Flüssigkeit farbenlos geworden ist, und nach dem Erkalten sie mit Wasser vermischt, wodurch die Säure als feines Krystallmehl sich ausscheidet, welches, in kochendem Wasser aufgelöst, und die Auflösung bei sehr gelinder Wärme etwas abgedampft, nach dem Erkalten, Krystalle von blendend weifser Farbe liefert. Die Säure ist im kalten Wasser schwerlöslich; die Auflösung schmeckt daher kaum sauer, röthet aber Lackmuspapier. Von Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure wird sie durch Erhitzung, ohne zersetzt zu werden, aufgelöst. Die Krystalle der Säure enthalten Krystallisationswasser, welches sie, wenn sie der Luft ausgesetzt werden, verlieren und dabei zu einem weifsen Pulver zerfallen. Die Salze, welche diese Säure mit Basen giebt, sind noch nicht gehörig untersucht. Sie scheint, aufser neutralen, auch saure Salze zu bilden.

Wird die Cyanursäure, nachdem sie von ihrem Krystallwasser befreit worden ist, bis zum anfangenden Glühen in einer kleinen Retorte erhitzt, an welcher man eine Vorlage angebracht hat, die mit einer kalt machenden Mischung umgeben ist, so verwandelt sie sich, nach Liebig und Wöhler, in wasserhaltige Cyansäure, und diese wiederum in unlösliche Cyanursäure, ohne dafs dabei die quantitative Zusammensetzung dieser Stoffe eine Veränderung erleidet. — Die unlösliche Cyanursäure löst sich in einer Auflösung von Kali auf, und bildet dasselbe Salz

mit demselben, wie die Cyanursäure. Sie giebt durch's Erwärmen, wie letztere, wiederum flüchtige wasserhaltige Cyansäure.

B. Wasserstoffsäuren.

1. Chlorwasserstoffsäure.

Die Chlorwasserstoffsäure bildet im reinen Zustande ein farbloses Gas, das nur bei einem starken Druck und starker Kälte zu einer tropfbaren Flüssigkeit gebracht werden kann. Das Chlorwasserstoffsäuregas hat einen erstickenden sauren Geruch, raucht an der Luft, ist nicht brennbar, und wird in sehr grofser Menge und mit Heftigkeit vom Wasser aufgelöst. Die gesättigte Auflösung, welche die flüssige concentrirte Chlorwasserstoffsäure bildet, ist farblos und nur manchmal durch organische Substanzen, seltener auch durch Eisenchlorid gelb gefärbt. Sie raucht an der Luft, doch verliert sie diese Eigenschaft durch Verdünnung mit Wasser. Die Chlorwasserstoffsäure hat einen sehr starken und fressenden sauren Geschmack, und verliert durch's Kochen den gröfsten Theil des Chlorwasserstoffgases, und zwar um so mehr, je concentrirter sie ist. Die sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure verliert durch's Kochen kein Chlorwasserstoffgas, sondern kann dadurch sogar bis zu einem gewissen Grade concentrirt werden. Wenn aber auch die Chlorwasserstoffsäure sehr verdünnt ist, so bildet sie doch weifse Nebel, sobald ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab über die Oberfläche derselben gehalten wird.

Salpetersäure zersetzt die Chlorwasserstoffsäure, indem sie ihr den Wasserstoff entzieht, doch geschieht die Zersetzung in der Wärme besser als in der Kälte. Ein Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, das man gewöhnlich Königswasser nennt, enthält daher

freies Chlor, und erhält von diesem seine gelbe Farbe. Eben so bekommt das Königswasser durch das freie Chlor die Eigenschaft, Gold und Platin aufzulösen, während die Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure für sich allein diese Metalle nicht angreifen. Die Chlorwasserstoffsäure erkennt man daher auch an der Auflöslichkeit des Goldes in derselben, nach einem Zusatz von Salpetersäure, auf dieselbe Weise, wie man die Salpetersäure daran nach einem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure erkennt (S. 200.). Schwefelsäure zersetzt selbst die concentrirte Chlorwasserstoffsäure nicht. Behandelt man Chlorwasserstoffsäure mit Mangansuperoxyd, rothem oder braunem Bleioxyd, so entwickelt sich, besonders wenn das Ganze erhitzt wird, Chlorgas, das an seiner Farbe und seinem Geruch bald erkannt werden kann.

Die Chlorwasserstoffsäure bildet mit den Oxyden der Metalle Chlormetalle, welche von einigen Chemikern im aufgelösten Zustande für chlorwasserstoffsaure Oxyde gehalten werden. In der That haben die Metalle, deren Oxyde Basen sind, in ihren Verbindungen mit Chlor fast immer dieselben Eigenschaften, wie die Oxyde derselben in ihren Verbindungen mit Sauerstoffsäuren zeigen, sowohl im trocknen Zustande, als auch in den Auflösungen in Wasser. In dem ersten Abschnitt dieser Abtheilung, wo das Verhalten der einzelnen Basen und deren Salze gegen Reagentien abgehandelt wurde, ist daher auch immer von Chlormetallen gesprochen worden, wenn auch eigentlich nur von Sauerstoffsalzen die Rede war.

Nur die Chlorverbindungen der Metalle, deren Oxyde nicht Basen, sondern Säuren sind, haben andere Eigenschaften. Diese bilden gewöhnlich im reinen Zustande flüchtige Flüssigkeiten, und sind nur selten fest oder gasförmig. Vom Wasser werden sie unter offenbarer Zersetzung und unter Entwickelung von vieler Wärme aufgelöst; es bildet sich dabei immer Chlorwasserstoffsäure,

und in den meisten Fällen ein wie Säure sich verhaltendes Oxyd des mit dem Chlor verbunden gewesenen Körpers, von dem nur in einigen Fällen ein Theil ungelöst zurückbleibt. Die Zersetzung der flüchtigen Chlorverbindung geschieht aber durch Wasser nie auf die Weise, dafs aufser der Bildung von Chlorwasserstoffsäure auch Chlor frei wird, und nur das Tellurchlorür, Selenchlorür und Schwefelchlorür werden durch Wasser so zersetzt, dafs sich ein Theil des Tellurs, des Selens und des Schwefels ausscheidet. — Zu diesen Verbindungen gehören das Zinnchlorid, Aluminiumchlorid, Berylliumchlorid, Titanchlorid, Antimonchlorid und Antimonchlorür, Wolframchlorid und Wolframchlorür, Molybdänchlorid und Molybdänsuperchlorid, Arsenikchlorid und Arsenikchlorür, Tellurchlorid und Tellurchlorür, Selenchlorid und Selenchlorür, Phosphorchlorid und Phosphorchlorür, Kieselchlorid, Borchlorid und Schwefelchlorür. Von diesen sind das Aluminiumchlorid, das Berylliumchlorid, das Antimonchlorür, das Wolframchlorür und Wolframchlorid, das Molybdänchlorür und Molybdänsuperchlorid, das Arsenikchlorid, das Tellurchlorid und Tellurchlorür, das Selenchlorid und das Phosphorchlorid bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft fest. Das Borchlorid ist allein gasförmig, und die übrigen sind bei der gewöhnlichen Temperatur flüssig, und mehrere davon äufserst flüchtig.

Die Auflösungen der Chlormetalle in Wasser verhalten sich gegen Reagentien fast eben so wie die freie Chlorwasserstoffsäure.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder die Auflösung eines andern auflöslichen Silberoxydsalzes, bringt in denselben einen weifsen Niederschlag von Chlorsilber hervor, der in gröfseren Massen käsig erscheint, und durch die Einwirkung des Lichts auf der Oberfläche dunkelviolett wird. Er ist in verdünnter Salpetersäure unauflöslich; von Ammoniak wird er aber leicht aufgelöst, und aus dieser Auflösung durch Säure wiederum

gefällt. In einer ziemlich grofsen Menge von sehr concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst sich dieser Niederschlag beim Erhitzen auf; durch Zusatz von Wasser wird er aber vollständig wieder ausgeschieden. Auflösliche Chlormetalle, so wie freie Chlorwasserstoffsäure, können an diesem Niederschlage leicht erkannt werden, da fast alle Niederschläge, welche Silberoxydauflösungen in den Auflösungen anderer Salze bewirken, in verdünnter Salpetersäure auflöslich sind, ausgenommen das bromsaure Silberoxyd, so wie das Bromsilber und Jodsilber, welche sich, wie das Chlorsilber, in verdünnter Salpetersäure nicht auflösen. Von dem bromsauren Silberoxyde kann man das Chlorsilber auf die Weise unterscheiden, wie es oben, S. 214., gezeigt worden ist; wie man es vom Bromsilber und Jodsilber unterscheidet, wird weiter unten gezeigt werden.

In den Auflösungen der Chlormetalle und der Chlorwasserstoffsäure werden nur noch Niederschläge gebildet, welche dem sauren, nicht dem basischen Bestandtheile die Entstehung verdanken, durch Quecksilberoxydulauflösungen, und, wenn die Auflösungen der Chlormetalle nicht zu verdünnt sind, durch Bleioxydauflösungen, denn aufser Chlorsilber, Quecksilberchlorür, Chlorblei und auch Kupferchlorür, sind die übrigen Chlormetalle im Wasser ziemlich leicht auflöslich. Mehrere Chlormetalle bilden indessen mit Oxyden im Wasser unlösliche Verbindungen. Diese werden gewöhnlich durch Säuren gelöst, und die Gegenwart des Chlormetalles erkennt man dann in der Auflösung durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Zur Auflösung kann man verdünnte Salpetersäure nehmen, doch mufs man dann, wenn es angeht, die Auflösung in der Kälte bewirken.

Werden die Chlormetalle im festen Zustande mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, so entwickeln die meisten von ihnen unter Brausen gasförmige Chlorwasserstoffsäure; die kleinsten Mengen die-

ser entweichenden Chlorwasserstoffsäure bilden weifse Nebel, wenn ein Glasstab, der mit Ammoniak befeuchtet ist, über das Glas gehalten wird. Geschieht der Versuch in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von weifsem Glase, so sieht man, dafs das sich entwikkelnde Gas farblos ist. — Nur sehr wenige Chlormetalle werden durch Erhitzen mit Schwefelsäure nicht auf diese Weise zersetzt. Hierher gehört vorzüglich nur das Quecksilberchlorid, das Quecksilberchlorür und das Zinnchlorür; das Quecksilberchlorid löst sich unzersetzt in der heifsen Schwefelsäure auf, und krystallisirt aus dieser Auflösung beim Erkalten. Das Quecksilberchlorür wird durch heifse Schwefelsäure in Quecksilberchlorid und in schwefelsaures Quecksilberoxyd unter Entwickelung von schweflichter Säure verwandelt; das Zinnchlorür desoxydirt die Schwefelsäure. — Aehnlich der Schwefelsäure wirken concentrirte Auflösungen von andern schwer flüchtigen oder feuerbeständigen Säuren.

Mit Mangansuperoxyd, oder mit rothem oder braunem Bleioxyde gemengt, und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erhitzt, entwickeln die Chlormetalle Chlorgas, das an seinem charakteristischen Geruch und an seiner Farbe leicht zu erkennen ist; wenn es sich in gröfserer Menge entwickelt, bleicht es auch das befeuchtete Lackmuspapier.

Mehrere Chlormetalle, doch nicht alle, zersetzen sich, wenn sie mit einem Ueberschufs von Salpetersäure lange gekocht werden. Es entwickelt sich dabei Chlor, und wenn die freie Säure abgedampft wird, so bleibt ein salpetersaures Salz zurück.

Die meisten Verbindungen des Chlors mit den Metallen, deren Oxyde basisch sind, werden durch's Glühen beim Ausschlufs der Luft nicht zersetzt; sehr viele von diesen aber erleiden beim Glühen an der Luft eine theilweise Zersetzung, die gewöhnlich durch den Wassergehalt der Luft bewirkt wird; es bildet sich dabei Oxyd,

und es entweicht Chlorwasserstoffsäure. Der Rückstand ist dann mehr oder weniger im Wasser unlöslich. Die Chlormetalle der alkalischen Metalle, so wie Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlorcalcium, erleiden diese Veränderung nicht; erstere werden aber durch Erhitzen beim Zutritt der Luft weit leichter, als beim Ausschlufs derselben theilweise verflüchtigt.

Durch das Löthrohr entdeckt man die Chlormetalle, sie mögen auflöslich oder unlöslich sein, nach Berzelius, auf die Weise, dafs man eine kleine Menge davon zu einer Perle setzt, die man aus Kupferoxyd und Phosphorsalz geblasen hat, und dann die Flamme des Löthrohrs darauf leitet. Die Perle umgiebt sich dann mit einer schönen blauen Flamme. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 108.). Zu diesem Versuch mufs ein Phosphorsalz angewandt werden, das frei von Chlornatrium oder einem andern Chlormetall ist.

Die freie Chlorwasserstoffsäure, so wie die auflöslichen Chlormetalle, verhalten sich gegen salpetersaure Silberoxydauflösung so eigenthümlich, dafs man sie nicht mit andern Substanzen, von denen im Vorhergehenden die Rede gewesen ist, verwechseln kann. Die unauflöslichen Chlormetalle werden als solche auf die leichteste Weise durch das Löthrohr erkannt.

2. Bromwasserstoffsäure.

Die Bromwasserstoffsäure bildet in ihrem reinen Zustande ein Gas, das viel Aehnlichkeit mit dem Chlorwasserstoffgas hat. An der Luft stöfst dieses Gas weifse Dämpfe aus, die dichter sind, als die, welche von dem Chlorwasserstoffgas erzeugt werden. Das Bromwasserstoffgas wird durch Chlorgas zersetzt, welches ihm den Wasserstoff entzieht, wodurch das Brom frei wird und sich als röthliche Dämpfe zeigt, oder, wenn die Menge desselben gröfser ist, einen Niederschlag von röthlichen Tröpf-

chen bildet. — Das Gas ist im Wasser aufserordentlich auflöslich; die Auflösung ist farblos und ähnelt im concentrirten und verdünnten Zustande der flüssigen concentrirten und verdünnten Chlorwasserstoffsäure. Enthielt indessen das Bromwasserstoffgas freies Brom, so besitzt die flüssige Säure eine dunkle röthliche Farbe.

Die concentrirte Auflösung von Bromwasserstoffgas in Wasser entwickelt beim Kochen Bromwasserstoffgas; bei einer verdünnten Auflösung geschieht dies nicht. Die bromhaltige Bromwasserstoffsäure verliert durch's Kochen das Brom und einen Theil des Bromwasserstoffgases, und es bleibt eine farblose verdünnte Säure zurück.

Durch eine Auflösung von Chlor in Wasser, oder durch Chlorgas, wird die flüssige Bromwasserstoffsäure roth gefärbt, indem Brom frei wird. Salpetersäure wirkt auf Bromwasserstoffsäure nicht schnell, aber beim Erwärmen damit wird gleich Brom frei; man erhält dadurch eine dem Königswasser ähnliche Flüssigkeit. Auch Schwefelsäure kann der Bromwasserstoffsäure von einer gewissen Concentration beim Erwärmen den Wasserstoff entziehen, während schweflichte Säure frei wird. — Durch Mangansuperoxyd, rothes und braunes Bleioxyd wird aus der Bromwasserstoffsäure, wenn sie damit erhitzt wird, ebenfalls Bromgas entwickelt.

Die Bromwasserstoffsäure bildet mit den Oxyden der Metalle Brommetalle, welche den Chlormetallen in vieler Hinsicht ähnlich sind. Die Verbindungen des Broms mit den Metallen, deren Oxyde starke Säuren bilden, sind flüchtig, doch immer weniger flüchtig als die entsprechenden Chlorverbindungen, mit denen sie gegen Wasser ein ähnliches Verhalten zeigen.

Die im Wasser auflöslichen Brommetalle werden in ihren Auflösungen auf ähnliche Weise wie die freie Bromwasserstoffsäure durch Reagentien erkannt.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirkt in ihnen einen weifsen Niederschlag von

Bromsilber, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist; durch Ammoniak wird er aber aufgelöst, doch ist er darin schwerer löslich, als der weifse Niederschlag des Chlorsilbers. Von diesem unterscheidet er sich auch noch durch seinen schwachen Stich in's Gelbliche, der sogleich verschwindet, wenn man ihn mit Chlorwasserstoffsäure übergiefst. Setzt man dann noch etwas Chlorkalk hinzu, so wird die Flüssigkeit durch das frei gewordene Brom gelblich oder röthlich gefärbt, je nachdem die Menge des Bromsilbers geringer oder gröfser war.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in den Auflösungen der Brommetalle und in Bromwasserstoffsäure einen weifsen, in's Gelbliche sich ziehenden Niederschlag von Quecksilberbromür hervor. Durch Bleioxydauflösungen entsteht darin ein weifser Niederschlag von Bromblei, der selbst durch vieles Wasser nicht gelöst wird, wodurch er sich vom Chlorblei unterscheidet.

Werden die Auflösungen der Brommetalle mit Salpetersäure versetzt, und dann erhitzt, so entwickeln sie gelbrothe Dämpfe von Bromgas. War die Auflösung der Brommetalle farblos, so wird sie dadurch gelbroth, oder im verdünnten Zustande nur gelb gefärbt. Wird das Ganze nicht erhitzt, so erleidet die Auflösung des Brommetalles durch Salpetersäure keine merkliche Veränderung.

Leitet man Chlorgas in eine farblose Auflösung eines Brommetalles, so wird diese ebenfalls durch das frei gewordene Brom gelbroth oder gelb gefärbt. Dasselbe bewirkt Chlorkalk, wenn er zu einer Auflösung von Brommetall gesetzt wird, welche durch irgend eine Säure sauer gemacht worden ist.

Wird Stärkemehlauflösung zu farblosen Auflösungen von Brommetallen gesetzt, zu welchen man Salpetersäure hinzugefügt hat, so wird dadurch die Flüssigkeit braun. Diese Färbung ist aber nur wenig charakteristisch,

und man bedient sich des Stärkemehls eigentlich nur, um Brommetalle von Jodmetallen zu unterscheiden, aber nicht um erstere in Auflösungen zu erkennen.

Werden die Brommetalle im festen Zustande in einer Glasröhre von weifsem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, so entwickeln sie Brom, das als Gas den kälteren Theil der Glasröhre anfüllt, und durch seine gelbe, der salpetrichten Säure ähnliche Farbe sehr gut bei Tage, weniger gut bei Licht erkannt werden kann. Zu gleicher Zeit bildet sich hierbei auch schweflichte Säure und Bromwasserstoffsäure. Einige Brommetalle werden nicht durch Schwefelsäure zersetzt, wie z. B. Quecksilberbromid.

Beim Erhitzen scheinen sich die Brommetalle den Chlormetallen ähnlich zu verhalten.

Vor dem Löthrohr giebt ein Brommetall, wenn es zu einer Perle von Phosphorsalz, die Kupferoxyd aufgelöst enthält, gesetzt wird, der Flamme eine blaue Farbe, wie es bei Chlormetallen unter denselben Umständen der Fall ist, nur zieht sich die Farbe der Flamme, die durch Brommetalle hervorgebracht wird, mehr in's Grünliche. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 109.)

Die Bromwasserstoffsäure und die Brommetalle erkennt man in den Auflösungen an den Niederschlägen, welche in denselben durch Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Quecksilberoxydul entstehen. Das Bromsilber unterscheidet sich von allen Niederschlägen, welche durch salpetersaures Silberoxyd in den Auflösungen der Substanzen, von denen bisher geredet ist, gefällt werden, durch seine Unlöslichkeit in verdünnter Salpetersäure, doch ist das Chlorsilber und das bromsaure Silber hiervon ausgenommen. Wie sich das Chlorsilber vom Bromsilber unterscheidet, ist oben,

Seite 335., angegeben worden. — Von dem bromsauren Silberoxyd unterscheidet sich das Bromsilber durch seinen Stich in's Gelbliche, und dadurch, dafs ersteres, wie die bromsauren Salze überhaupt, beim Glühen Sauerstoffgas giebt. — In den im Wasser unlöslichen Brommetallen erkennt man die Gegenwart des Broms auf die Weise, wie es beim Bromsilber S. 335. angegeben worden ist.

3. Jodwasserstoffsäure.

Die Jodwasserstoffsäure ist in ihrem reinen Zustande gasförmig, und dem Chlor- und Bromwasserstoffsäuregas ähnlich, doch wird sie leichter als diese durch solche Substanzen, welche sich mit dem Wasserstoff verbinden, zersetzt. Auch durch Behandlung mit mehreren Metallen, welche sich mit Jod unter Abscheidung von Wasserstoffgas verbinden, wird sie leichter als diese zersetzt; so z. B. durch Quecksilber.

Das Gas löst sich aufserordentlich leicht in Wasser auf; die Auflösung ist farblos, und ähnelt der flüssigen Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Beim Kochen entwickelt sie Jodwasserstoffgas und wird schwächer. An der Luft färbt sich die flüssige Jodwasserstoffsäure zuerst gelb, und nach und nach dunkelbraun, indem der Wasserstoff durch die Luft oxydirt wird, und das frei gewordene Jod sich in der noch unzersetzten Säure auflöst.

Durch Chlor, Salpetersäure, Schwefelsäure und metallische Superoxyde erleidet die wäfsrige Jodwasserstoffsäure ähnliche Veränderungen, wie die Auflösungen der Jodmetalle, von welchen weiter unten die Rede sein wird.

Die Jodwasserstoffsäure bildet mit den Oxyden der Metalle Jodmetalle; diese sind zwar den Chlor- und Brommetallen in mancher Hinsicht ähnlich, doch unterscheiden sich die meisten Jodmetalle von diesen durch ihre Unlöslichkeit in Wasser. Nur die Verbindungen des Jods mit den Metallen der Alkalien, der Erden und

einigen andern Metallen lösen sich in Wasser auf; die in Wasser unlöslichen Jodmetalle sind oft charakteristisch gefärbt, weshalb auch eine Auflösung von Jodkalium als Reagens für Auflösungen gewisser Metalloxyde angewandt wird. Das Verhalten der Jodkaliumauflösung gegen diese Metalloxyde ist daher schon früher angeführt worden; als Reagens ist jedoch das Jodkalium nicht sehr zu empfehlen, weil die dadurch bewirkten Niederschläge in einem Uebermaafs des Fällungsmittels mehr oder weniger auflöslich sind. — Die Verbindungen des Jods mit solchen Metallen, deren Oxyde starke Säuren bilden, sind zwar flüchtig, doch weit weniger als die entsprechenden Brom- und Chlorverbindungen.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirkt in den Auflösungen der Jodmetalle einen weifsen Niederschlag von Jodsilber, der einen Stich in's Gelbliche hat. An diesem Niederschlage kann man die Auflösung der Jodmetalle und die freie Jodwasserstoffsäure erkennen, da er, wie das Chlorsilber, Bromsilber und das bromsaure Silberoxyd, in verdünnter Salpetersäure unauflöslich ist, von diesen aber sich dadurch unterscheidet, dafs er von freiem Ammoniak nur sehr wenig aufgelöst wird. — Wenn die Auflösung eines Jodmetalles zugleich ein Chlormetall enthält, so läfst sich die Gegenwart des Jodmetalles an der Schwerlöslichkeit des durch salpetersaure Silberoxydauflösung erhaltenen Niederschlags in Ammoniak, so wie durch andere Mittel, sehr leicht erkennen; die Gegenwart des Chlormetalles kann in diesem Fall jedoch leicht übersehen werden. Es ist dann am besten, zu der Flüssigkeit, in welcher durch salpetersaure Silberoxydauflösung ein Niederschlag entstanden ist, Ammoniak im Ueberschufs zu setzen, und darauf die vom Jodsilber abfiltrirte Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure zu übersättigen. Entsteht dadurch ein starker Niederschlag, so war in der Auflösung des Jodmetalles auch ein Chlormetall enthalten; entsteht da-

durch nur ein sehr geringer Niederschlag, oder vielmehr eine Opalisirung, so war entweder gar kein Chlormetall vorhanden, oder doch nur eine sehr geringe Menge desselben.

Wie die Auflösungen der Jodmetalle durch Auflösungen von Bleioxyd, Quecksilberoxyd oder von andern Oxyden zu erkennen sind, ist schon früher, S. 86., 120. und an andern Orten, angeführt worden.

Setzt man zu den Auflösungen der Jodmetalle und der Jodwasserstoffsäure Salpetersäure von mäfsiger Stärke, so werden sie gelb, und beim Erhitzen mit Salpetersäure färben sie sich braunroth; es entwickeln sich violette Dämpfe von Jodgas, und nach dem Erkalten setzt sich Jod in schwarzen Blättchen ab.

Setzt man zu den Auflösungen der Jodmetalle, oder zu der Jodwasserstoffsäure, Chlorwasser, so werden sie sogleich braunroth; durch eine gröfsere Menge Chlorwasser wird die Auflösung wieder klar. Dasselbe ist der Fall, wenn zu der Auflösung eines Jodmetalles Chlorkalk und etwas verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt wird.

Wird eine Auflösung von Stärkemehl in heifsem Wasser (sogenannter Kleister) zu der Auflösung eines Jodmetalles, oder zu der Jodwasserstoffsäure gesetzt, so entsteht keine Veränderung. Setzt man dann aber etwas Salpetersäure hinzu, so färbt sich die Auflösung schön blau; die Farbe ist so intensiv, dafs sie, wenn die Menge des Jods gröfser ist, schwarz erscheint. Nur freies Jod erzeugt mit Stärkemehl diese blaue Farbe; wenn das Jod an Wasserstoff oder an Metalle gebunden ist, so entsteht sie nicht. In den Auflösungen der Jodwasserstoffsäuren und der Jodmetalle erscheint daher durch Stärkemehl nur dann die blaue Farbe, wenn eine Substanz hinzugesetzt ist, durch welche das Jod frei wird, wie z. B. Salpetersäure. Chlorwasser erzeugt ebenfalls in solchen Auflösungen die blaue Farbe, doch durch ein Ueber-

maafs desselben verschwindet sie. Bei Gegenwart von vieler arsenichter Säure entsteht unter den obigen Bedingungen keine blaue Farbe; sie kann dann aber durch Hinzutröpfeln von etwas verdünnter Schwefelsäure hervorgebracht werden. Wenn so viel Quecksilberchlorid zu der Auflösung eines Jodmetalles gesetzt worden ist, dafs sich das gebildete Quecksilberjodid in dem überschüssig zugesetzten Quecksilberchlorid auflöst, so entsteht durch Zusatz von Salpetersäure und Stärkemehlauflösung gleichfalls keine blaue Farbe; auch kann sie unter diesen Umständen durch Schwefelsäure nicht hervorgebracht werden. — Enthält eine Flüssigkeit eine geringe Menge Jodwasserstoffsäure oder Jodmetall, und zugleich eine gröfsere Menge von Chlorwasserstoffsäure oder von Chlormetallen, so erscheint durch Stärkemehlauflösung und Salpetersäure die blaue Farbe in der Kälte; wenn die Flüssigkeit gekocht wird, verschwindet sie jedoch. — Die blaue Farbe des entstandenen Jodstärkemehls wird durch Auflösungen von Alkalien, durch schweflichte Säure, durch phosphorichte Säure, Schwefelwasserstoff u. s. w., zerstört; durch Salpetersäure kann sie aber wieder hervorgebracht werden. — In einer Auflösung von Jodsäure, so wie in den Auflösungen von Jodmetallen oder Jodwasserstoffsäure, zu denen ein Uebermaafs von Chlorwasser gesetzt worden ist, entsteht durch Stärkemehlauflösung erst dann die blaue Farbe, wenn etwas Zinnchlorür hinzugesetzt wird. — Durch Stärkemehlauflösung können auf die angegebene Weise die kleinsten Spuren von Jodwasserstoffsäure und von Jodmetall in Auflösungen entdeckt werden. Durch wenig Stärkemehl entsteht in der Auflösung einer grofsen Menge von Jod, oder, beim Zusatz von Salpetersäure, in einer gesättigten Auflösung von Jodwasserstoffsäure oder von Jodmetall, keine blaue, sondern eine dunkelgrüne Farbe.

Wenn Jodmetalle im festen Zustande in einer Glasröhre von weifsem Glase, die an einem Ende zugeschmol-

zen ist, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, und dann erwärmt werden, so entwickelt sich Jodgas, das den kälteren Theil der Glasröhre anfüllt und an seiner charakteristischen violetten Farbe leicht zu erkennen ist; zugleich bildet sich auch schweflichte Säure und selbst Schwefelwasserstoffgas, aber keine Jodwasserstoffsäure. Auf diese Weise werden selbst solche Jodmetalle zerlegt, deren entsprechende Chlor- und Bromverbindungen sich durch concentrirte Schwefelsäure nicht zersetzen lassen, wie z. B. Quecksilberjodid. Mengt man das Jodmetall mit Mangansuperoxyd, rothem oder braunem Bleioxyd, und erhitzt es dann mit Schwefelsäure, so entwickelt sich nur Jodgas und keine schweflichte Säure. — Auch in concentrirten Auflösungen von Jodmetallen und Jodwasserstoffsäure bewirkt Schwefelsäure eine ähnliche Zersetzung; die Auflösungen werden dabei durch das freie Jod in der Kälte gelb, und beim Erwärmen braunroth gefärbt; in sehr verdünnten Auflösungen ist dies weniger zu bemerken.

Beim Erhitzen an der Luft werden die Verbindungen des Jods mit den Metallen der Alkalien nicht zersetzt; sie verflüchtigen sich nur etwas bei einer sehr starken Hitze, und zwar, wie die entsprechenden Chlormetalle, leichter beim Zutritt der Luft, als beim Ausschlufs derselben. Die übrigen Jodmetalle erleiden gröfstentheils beim Glühen an der Luft eine theilweise Zersetzung; gewöhnlich entwickelt sich dabei Jod in violetten Dämpfen, und es bleibt Oxyd zurück.

Vor dem Löthrohr ertheilen die Jodmetalle, wenn sie zu einer Perle von Phosphorsalz, die Kupferoxyd aufgelöst enthält, gesetzt werden, der Flamme eine schöne smaragdgrüne Farbe. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 109.).

Wenn das Jod mit einem Metall verbunden ist, und sich diese Verbindung im Wasser auflöst, so ist es am besten, das Jod darin durch Stärkemehlauflösung und Sal-

petersäure zu entdecken. Auf dieselbe Weise kann man das Jod in jeder Auflösung auffinden, wenn auch mehrere andere Substanzen darin enthalten sind, doch müssen diejenigen berücksichtigt werden, welche das Erscheinen der blauen Farbe verhindern können. Ist hingegen die Verbindung, welche man auf Jod untersucht, unlöslich im Wasser und in verdünnter Salpetersäure, so ist es am besten, sie mit concentrirter Schwefelsäure zu behandeln, um die violetten Dämpfe des Jods zu erhalten. Es ist dann gut, der Substanz etwas Braunstein zuzumengen, um das Entstehen der schweflichten Säure zu verhindern. Ist die Quantität des Jods zu gering, um deutlich violette Dämpfe zu entwickeln, so kann man sich von der Gegenwart desselben auf die Weise überzeugen, dafs die Verbindung, mit Braunstein gemengt, in eine Flasche gethan und mit Schwefelsäure übergossen wird. In dem leeren Raum der Flasche bringt man dann ein Papier an, das mit Stärkemehlkleister überstrichen worden ist; am besten klemmt man es zwischen den Stöpsel. Nach einiger Zeit bläuet sich dieses Papier, selbst wenn nur sehr geringe Spuren von Jod in der Verbindung enthalten sind.

4. Fluorwasserstoffsäure.

Die Fluorwasserstoffsäure bildet im reinen Zustande eine farblose Flüssigkeit, welche schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft sich in ein farbloses Gas verwandelt, das sehr stechend riecht und sich in sehr grofser Menge in Wasser auflöst. Die concentrirte wäfsrige Auflösung raucht stark an der Luft. Durch Kochen verliert sie den gröfsten Theil des Fluorwasserstoffs, und eine schwächere Säure bleibt zurück.

Die wäfsrige Fluorwasserstoffsäure wird weder durch Salpetersäure und Schwefelsäure, noch durch Chlorgas zersetzt. Sie unterscheidet sich besonders dadurch von allen andern Säuren, dafs sie Kieselerde auflöst, und da-

her das Glas zerfrifst; deshalb müssen die Versuche mit ihr nicht in Glasgefäfsen, sondern am besten in Platingefäfsen angestellt werden.

Die Fluorwasserstoffsäure bildet mit den Oxyden der Metalle Fluormetalle, von welchen sich der gröfste Theil schon durch die schwerere Löslichkeit im Wasser von den entsprechenden Chlormetallen unterscheidet. Die Verbindungen des Fluors mit den Metallen der Alkalien lassen sich im reinen Zustande schwer auflösen; die Verbindungen des Fluors mit den Metallen der alkalischen Erden sind entweder ganz unlöslich, oder doch nur in höchst geringer Menge auflöslich; die Verbindungen des Fluors mit den eigentlichen Metallen sind fast alle ziemlich schwerlöslich, doch giebt es einige, die auflöslicher als die entsprechenden Chlormetalle sind. Manche dieser Fluormetalle verbinden sich mit Fluorwasserstoffsäure, und werden dadurch löslich; manche sind aber in der Fluorwasserstoffsäure ganz unlöslich. — Die Verbindungen des Fluors mit den Metallen, deren Oxyde starke Säuren bilden, sind zum Theil sehr flüchtig und oft nur im gasförmigen Zustande bekannt, wie z. B. Fluorkiesel und Fluorbor.

In den Auflösungen der Fluormetalle werden vorzüglich durch Kalkerdesalze Fällungen hervorgebracht. In den Auflösungen eines sehr reinen Fluormetalles erhält man durch eine Auflösung von Chlorcalcium eigentlich nur eine gallertartige Masse, die so durchscheinend ist, dafs man anfangs glaubt, nur einen sehr unbedeutenden Niederschlag erhalten zu haben. Das entstandene Fluorcalcium setzt sich erst nach einem Zusatze von Ammoniak gut ab, und bildet dann einen deutlich sichtbaren voluminösen Niederschlag. In Chlorwasserstoffsäure und in Salpetersäure ist dieser Niederschlag nur unbedeutend auflöslich. Wenn indessen das Fluormetall kieselhaltig gewesen ist, so löst sich das entstandene Fluorcalcium leichter in diesen Säuren auf; durch Ammoniak wird

es aus dieser Auflösung wiederum gefällt. In freier Fluorwasserstoffsäure ist das Fluorcalcium ebenfalls nur sehr unbedeutend auflöslich.

Da Fluorsilber in Wasser auflöslich ist, so wird weder die Fluorwasserstoffsäure, noch die Auflösung eines Fluormetalles durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd getrübt. Auch durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird in der Fluorwasserstoffsäure keine Fällung bewirkt, wohl aber durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd.

Im festen Zustande können die kleinsten Mengen der Fluormetalle leicht und sicher erkannt werden, wenn man sie in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure übergiefst und das Ganze erwärmt. Es wird dann Fluorwasserstoffsäure aus ihnen entwickelt, von der die kleinsten Spuren dadurch entdeckt werden, dafs sie das Glas ätzen. Das Erwärmen des Platintiegels ist nöthig, weil mehrere Fluormetalle, wie z. B. Fluorcalcium, sich in der Kälte in der concentrirten Schwefelsäure zu einer zähen durchsichtigen Flüssigkeit auflösen, die in Fäden gezogen werden kann, ohne dafs dabei Fluorwasserstoffsäure frei wird; wenn aber das Ganze erwärmt wird, entwickelt sich Fluorwasserstoffsäure, und es bleibt zuletzt schwefelsaures Oxyd zurück. — Um die sich entwickelnde Fluorwasserstoffsäure zu erkennen, legt man auf den Platintiegel eine Glasplatte, die mit einem Ueberzuge von Wachs bedeckt ist, in welchem man Schriftzüge gemacht hat. Den Wachsüberzug erhält man auf der Glasplatte dadurch, dafs man sie erwärmt und etwas Wachs auf ihr schmelzen läfst; nach dem Erkalten der Glasplatte schreibt man dann mit einer Nadel oder mit einem Drahte von weichem Eisen in den Wachsüberzug, so dafs an diesen Stellen das Glas wieder zum Vorschein kommt. Wenn man nun das zu untersuchende Fluormetall mit concentrirter Schwefelsäure übergossen hat, legt man gleich die mit Wachs überzogene Seite der

Glasplatte auf den Tiegel, und erwärmt denselben durch die kleinste Flamme einer Spirituslampe so gelinde, dafs das Wachs nicht schmilzt; man kann auch einige Tropfen Wasser auf die Rückseite der Glasplatte tröpfeln, um das Schmelzen des Wachses mehr zu verhindern. Darauf läfst man den Tiegel erkalten und kratzt das Wachs von der Platte ab. An der Stelle, wo die Schriftzüge in dem Wachse gemacht waren, bemerkt man dann eine starke Aetzung des Glases; selbst wenn nur einige Milligramme eines Fluormetalles angewandt worden sind, kann man die Aetzung auf dem Glase noch deutlich wahrnehmen. Wenn die Menge des untersuchten Fluormetalles zu gering war, so bemerkt man, nach Hinwegnahme des Wachses, die Aetzung des Glases erst beim Anhauchen.

In Ermangelung eines Platintiegels mengt man das gepulverte Fluormetall mit Schwefelsäure zu einem Brei, und legt diesen auf die mit Wachs überzogene Glasplatte, nachdem in dem Ueberzuge Schriftzüge gemacht worden sind. Nach längerer Einwirkung spült man den Brei fort, kratzt das Wachs ab, und wird nun eine Aetzung des Glases da, wo die Schriftzüge gemacht sind, bemerken. Hierzu braucht man indessen eine gröfsere Menge des Fluormetalles.

Man kann die Fluormetalle auch in Auflösungen, wenn diese nicht zu verdünnt sind, auf dieselbe Weise durch Schwefelsäure entdecken. Wenn die Auflösung des Fluormetalles verdünnt ist, so mufs man die Flüssigkeit, nachdem die Schwefelsäure hinzugesetzt worden ist, in ein Glas gieſsen, welches vorher auf der innern Seite mit einem Ueberzuge von Wachs bedeckt, und durch Schriftzüge an einigen Stellen von diesem Ueberzuge wieder entblöfst worden ist. In diesem Glase läfst man die Auflösung eintrocknen. Wenn dann nachher die trockne Masse abgespült, und der Wachsüberzug abgekratzt wird, bemerkt man eine Aetzung des Glases an den Stellen, wo das Wachs fortgenommen war. Hat man eine ge-

ringe Menge einer Auflösung zu untersuchen, die auch nur sehr wenig Fluormetall enthält, so kann man, nach Berzelius, die Flüssigkeit auf einem Uhrglase abdampfen, doch mufs dies der Einwirkung der gewöhnlichen Säuren widerstehen. Wenn dann die trockene Salzmasse durch Wasser gelöst wird, sieht man eine deutliche Aetzung des Glases da, wo der beim Eintrocknen gebliebene Rückstand lag. — Am sichersten jedoch findet man die Gegenwart des Fluormetalles, auf die vorher angegebene Weise, durch Behandlung der trocknen Verbindung mit Schwefelsäure in einem Platintiegel.

Die Fluormetalle werden wohl alle durch Erhitzen mit Schwefelsäure zersetzt. Es giebt indessen Verbindungen, welche unter ihren Bestandtheilen Fluormetalle enthalten und von der Schwefelsäure beim Erhitzen nicht zerlegt werden; in diesen kann daher die Gegenwart des Fluormetalles auf die beschriebene Weise nicht gefunden werden, selbst wenn eine beträchtliche Menge desselben darin enthalten ist. Von dieser Art sind mehrere in der Natur vorkommende kieselsäurehaltige Verbindungen, wie z. B. Topas. In diesen kann zwar die Gegenwart des Fluors durch das Löthrohr auf die Art, wie es weiter unten gezeigt werden wird, gefunden werden; doch glückt dies nicht, wenn die Menge desselben nur sehr gering ist, wie in den Amphibolarten.

Man findet am unzweideutigsten die Gegenwart des Fluors in den Verbindungen, die durch Schwefelsäure nicht zersetzt werden, auf folgende Art: Die fein gepulverte oder geschlämmte Verbindung wird mit ungefähr dem Dreifachen oder Vierfachen ihres Gewichts an kohlensaurem Natron in einem Platintiegel stark geglüht, die geglühte Masse wird mit Wasser aufgeweicht, und die Auflösung vom Ungelösten abfiltrirt. Hat man eine zu grofse Menge der Auflösung erhalten, so dampft man sie in einer Porcellanschale bis zu einem schicklichen Volum ab, giefst sie darauf in eine Platinschale, oder, in Erman-

gelung einer solchen, in eine Schale von reinem Silber, und übersättigt sie vorsichtig darin mit Chlorwasserstoffsäure. Man wendet hierbei keinen Stab von Glas, sondern nur einen Stab von Silber oder Platin an. Die saure Flüssigkeit läfst man längere Zeit stehen, damit in der Kälte die Kohlensäure so viel wie möglich daraus entweichen kann, und übersättigt sie in der Schale mit Ammoniak. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird darauf in eine gläserne Flasche gegossen, die verkorkt werden kann; in dieser wird sie mit einer Auflösung von Chlorcalcium versetzt, wodurch Fluorcalcium gefällt wird, wenn ein Fluormetall in der Verbindung enthalten war. Das Fluorcalcium kann sich beim Ausschlufs der Luft gut absetzen; es wird auf diese Weise durch kohlensaure Kalkerde nicht merklich verunreinigt werden. Man filtrirt dasselbe, und zersetzt es nach dem Trocknen in einem Platintiegel mit Schwefelsäure auf die oben beschriebene Weise, um es mit Bestimmtheit für Fluorcalcium halten zu können.

Durch das Löthrohr läfst sich die Gegenwart eines Fluormetalles gerade in solchen Verbindungen schwerer finden, wo es den wesentlichen Theil derselben ausmacht, wie im Flufsspath und Topas; dahingegen kann es in den Verbindungen, in welchen es in sehr geringer Menge enthalten ist und einen mehr zufälligen Bestandtheil auszumachen scheint, wie z. B. in den Glimmerarten, leichter durch das Löthrohr erkannt werden, wenn diese zugleich etwas Wasser enthalten. Um in erstern Verbindungen die Gegenwart eines Fluormetalles zu entdecken, mengt man sie mit vorher geschmolzenem Phosphorsalze, und erhitzt sie am Ende einer offnen Glasröhre, so dafs ein Theil der Flamme von dem Luftstrome in die Röhre getrieben wird. Es wird dadurch wasserhaltige Fluorwasserstoffsäure gebildet, die durch die Röhre hindurch streicht, und sowohl durch ihren eigenen Geruch erkannt werden kann, als auch dadurch, dafs das Glas inwendig

angegriffen und seiner ganzen Länge nach matt wird, vorzüglich an solchen Stellen, wo sich Feuchtigkeit absetzt. Bringt man dann in den kälteren Theil der Röhre ein befeuchtetes Fernambuckpapier, so wird dies gelb. Diese Eigenschaft, das Fernambuckpapier gelb zu färben, hat die Fluorwasserstoffsäure, nach v. Bonsdorf, mit einigen andern Säuren, wie mit der Phosphorsäure und Oxalsäure, gemein; sie unterscheidet sich dadurch von der Schwefelsäure, Salpetersäure, Arseniksäure und Borsäure.

Nach Smithson wird selbst aus dem Flusspath und dem Topas die Fluorwasserstoffsäure ohne Mitwirkung des Phosphorsalzes entwickelt, wenn man sie auf Platinblech durch die Löthrohrflamme erhitzt. Um die sich entwickelnde Fluorwasserstoffsäure erkennen zu können, mufs man das Platinblech etwas zusammen biegen, so dafs es eine Rinne oder einen Cylinder bildet, und ungefähr bis zur Hälfte in eine Glasröhre stecken, deren beide Enden offen sind. Beim Blasen hält man dann die Glasröhre etwas schräg, so dafs die entweichende Fluorwasserstoffsäure durch die Glasröhre hindurch tritt, wodurch diese angegriffen und undurchsichtig wird. Auf diese Weise können auch andere Verbindungen, die Fluormetalle enthalten, untersucht werden. Nach Smithson kann man diesen Versuch auch noch so abändern, dafs man die Röhre mit einem Metalldrahte in einem Bouteillenkork befestigt, darauf die zu untersuchende Substanz mit etwas Thon auf das Ende eines Platindrahts anheftet, und diesen ebenfalls in den Kork steckt, so dafs die zu untersuchende Substanz der untern Oeffnung der Röhre gegenüber sich befindet, und beim Blasen auf dieselbe die Flamme in die Röhre getrieben wird.

Wenn ein Fluormetall nur in geringer Menge in einer Verbindung enthalten ist, und diese zugleich etwas Wasser enthält, so kann die Gegenwart des Fluors oft schon auf folgende Weise gefunden werden: Man bringt die Verbindung in eine an einem Ende zugeschmolzene Glas-

röhre von etwas starkem Glase, und schiebt in deren offenes Ende ein befeuchtetes Fernambuckpapier; darauf erhitzt man die Verbindung entweder durch die Flamme des Löthrohrs, oder besser noch durch die einer Glasbläserlampe. Enthält die Verbindung Kieselsäure, so wird beim Erhitzen derselben Kieselfluorwasserstoffsäure ausgetrieben; es setzt sich nicht weit von der Verbindung ein Ring von Kieselsäure ab, und das Ende von dem in die Röhre geschobenen Fernambuckpapier wird gelb. Wenn die Verbindung aber kein Wasser enthält, so zeigen sich diese Erscheinungen, selbst bei einer grofsen Menge von Fluormetall nicht. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 109.).

Von den Fluormetallen werden viele durch's Glühen beim Zutritt der Luft nicht zersetzt, mehrere Fluormetalle erleiden indessen, wie mehrere Chlormetalle, beim Glühen durch die Feuchtigkeit der Luft eine geringe Zersetzung, indem sich etwas Fluorwasserstoffsäure bildet, die entweicht, und etwas vom Metalle oxydirt wird.

Die einfachen Fluorverbindungen geben Doppelverbindungen unter einander, und diese zeigen oft andere Eigenschaften, als die einfachen Fluorverbindungen; bei einer flüchtigen Untersuchung kann daher die Gegenwart des Fluors in ihnen übersehen werden.

Die wichtigsten von diesen sind die Verbindungen des Fluorkiesels mit andern Fluormetallen. Das Fluorkiesel bildet im reinen Zustande ein farbloses Gas, welches einen sauren erstickenden Geruch hat und bei Berührung mit der Luft raucht. Es greift das Glas nicht an, doch bedeckt es dasselbe, wenn es feucht ist, mit einem Absatz von Kieselsäure, der fest am Glase haftet. Von trocknen Oxyden wird es nicht absorbirt, wohl aber von trocknen Fluormetallen. Das Fluorkiesel löst sich in grofser Menge in Wasser auf, doch erleidet dabei ein Theil desselben eine Zersetzung; es setzt sich Kieselsäure in einem gallertartigen Zustande ab, während eine Ver-

bindung von Fluorkiesel mit Fluorwasserstoff (Kieselfluorwasserstoffsäure) aufgelöst wird. Hat man nur wenig Wasser angewandt, so wird das Ganze durch die ausgeschiedene Kieselsäure zu einer halbdurchsichtigen Gallerte. Die Kieselfluorwasserstoffsäure hat einen reinen sauren Geschmack; sie bedarf, um verflüchtigt zu werden, einer höhern Temperatur als Wasser.

Beim Abdampfen zersetzt sich diese Säure; es entweicht dabei das Fluorkiesel früher, und es bleibt Fluorwasserstoffsäure zurück. Die Kieselfluorwasserstoffsäure greift zwar das Glas nicht an, doch wenn sie in gläsernen Gefäfsen abgedampft wird, erleiden diese eine Einwirkung von der dabei frei werdenden Fluorwasserstoffsäure. Wenn nur ein Tropfen von der Kieselfluorwasserstoffsäure auf Glas abgedampft wird, so entsteht ein Fleck auf dem Glase, der durch Wasser nicht fortgewaschen werden kann.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure verbindet sich mit basischen Metalloxyden zu Fluordoppelverbindungen (Kieselfluormetalle). Um diese Kieselfluormetalle zu erhalten, ist es nothwendig, einen Ueberschufs von der Kieselfluorwasserstoffsäure zu der Base zu setzen, oder wenigstens so viel, als zur Sättigung der Base erfordert wird. Wenn ein Ueberschufs der Base vorhanden ist, so zersetzt sich das entstandene Kieselfluormetall, und es scheidet sich Kieselsäure als gelatinöse Flocken ab. Die Alkalien scheiden, nach Berzelius, nur aus den Auflösungen der Kieselfluormetalle, deren Metalle Alkalien bilden, reine Kieselsäure ab, und bilden reine Fluormetalle. Diese Zersetzung findet jedoch erst beim Kochen statt. War hierbei kohlensaures Alkali angewandt worden, so entweicht Kohlensäuregas beim Erhitzen mit Brausen; die Kieselsäure löst sich in dem überschüssigen kohlensauren Alkali auf, und scheidet sich beim Erkalten als opalisirende Gallerte ab (S. 239.). Aus den

Kieselfluormetallen, deren Metalle alkalische Erden bilden, scheiden die Alkalien Kieselsäure ab, gemengt mit dem Fluormetall der alkalischen Erde, das durch die Alkalien nicht zersetzt wird, während das Fluormetall des alkalischen Metalls aufgelöst bleibt. Aus den Kieselfluormetallen, deren Metalle die eigentlichen Erden und die eigentlichen Metalloxyde bilden, scheiden die Alkalien Kieselsäure in Verbindung mit der Erde und dem Metalloxyde ab, während die ganze Menge des Fluors des Kieselfluormetalles mit dem Metalle des Alkali's Fluormetall bildet. Ist das abgeschiedene Metalloxyd in Ammoniak auflöslich, so wird dessen ungeachtet durch Ammoniak die Kieselsäure nicht allein, sondern in Verbindung mit einer bestimmten Menge des Oxyds gefällt.

Von den Kieselfluormetallen sind Kieselfluorkalium und auch Kieselfluornatrium, so wie Kieselfluorbaryum, in Wasser sehr schwer löslich, weshalb man die Kieselfluorwasserstoffsäure auch zur Entdeckung des Kali's anwendet, besonders, da auch der Niederschlag des Kieselfluorkaliums von merkwürdiger Beschaffenheit ist (S. 5.). Auch zur Entdeckung der Baryterde, oder vielmehr zur Unterscheidung derselben von der Strontianerde und Kalkerde, dient die Kieselfluorwasserstoffsäure (S. 22.). Die übrigen Kieselfluormetalle, selbst Kieselfluorblei und Kieselfluorsilber, lösen sich in Wasser leicht auf.

Werden die Kieselfluormetalle mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so wird der gröfste Theil derselben schnell zersetzt; es entwickelt sich Fluorkiesel in Gasform, und erst beim Erhitzen zeigt sich Fluorwasserstoffsäure, welche aus der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht. Kieselfluorcalcium und Kieselfluorbaryum werden durch Schwefelsäure nicht eher zersetzt, als bis sie mit derselben bis über $+100^{\circ}$ erhitzt werden. — Geschehen diese Zersetzungen in Glasgefäfsen, so werden diese aus den angeführten Gründen beim Erhitzen stark

angegriffen. Wendet man Platingefäfse an, so wird eine darüber gelegte Glasplatte geätzt, wie bei Zersetzung der einfachen Fluormetalle durch Schwefelsäure (S. 344.).

Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure treiben aus den Kieselfluormetallen die Kieselfluorwasserstoffsäure nur theilweise aus; eben so werden auch umgekehrt diese Säuren durch die Kieselfluorwasserstoffsäure nur unvollkommen aus den salpetersauren Salzen und den Chlormetallen ausgeschieden. Wenn aber die Kieselfluorwasserstoffsäure unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen mit den Basen dieser Salze bildet, so geschieht auf nassem Wege die Abscheidung beinahe vollkommen. So wird z. B. durch Kieselfluorwasserstoffsäure aus den Auflösungen aller Kalisalze das Kali fast vollständig als Kieselfluorkalium gefällt.

Durch's Glühen werden die Kieselfluormetalle zersetzt; sie verwandeln sich dadurch in Fluormetalle, während Fluorkiesel gasförmig entweicht. Die Zersetzung geschieht in Destillationsgefäfsen vollständig, doch gehört oft eine lange anhaltende Hitze dazu, um die ganze Menge des Fluorkiesels zu verjagen. In offenen Gefäfsen fängt die Zersetzung früher an; das beim Glühen zurückbleibende Fluormetall enthält dann aber gewöhnlich Kieselsäure, weil das Fluorkiesel, während es sich verflüchtigt, durch die Feuchtigkeit der Luft, so wie oft durch das Krystallisationswasser, wenn die Verbindung dies enthält, zersetzt wird und Kieselsäure absetzt. Die Zersetzung des Fluorkiesels kann auch durch das Wasser bewirkt werden, welches durch die Verbrennung des Spiritus entsteht, wenn das Glühen im offnen Platintiegel durch eine Spiritusflamme geschieht. Die ausgeschiedene Kieselsäure wird dann gewöhnlich von dem Fluormetall beim Schmelzen aufgelöst; bei der Auflösung desselben in Wasser bleibt sie dann aber ungelöst zurück. — Wenn Kieselfluormetalle, welche Krystallisationswasser enthalten, in Glasgefäfsen bis zu einer so hohen Temperatur erhitzt wer-

werden, dafs das Fluorkiesel anfängt sich zu verflüchtigen, so erhält man ein weifses Sublimat von Kieselfluorwasserstoffsäure. Betrachtet man dies Sublimat mit dem Microscop, so sieht man, dafs es aus klaren Tropfen besteht, welche von einer Stelle zur andern durch die Hitze getrieben werden können, aber Kieselsäure hinterlassen, wenn atmosphärische Luft hinzutreten kann.

Aehnliche Verbindungen, wie das Fluorkiesel mit Fluormetallen bildet, erhält man auch durch Fluorbor. Das Fluorbor bildet im reinen Zustande ein farbloses Gas, das bei der Berührung mit der Luft stärker raucht, als das Fluorkieselgas, und wie dieses das Glas nicht angreift. Vom Wasser wird es in grofser Menge und unter Entwickelung von Wärme aufgelöst; man bemerkt dabei, dafs ein weifses Pulver sich absetzt, welches Borsäure ist, und nach dem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die Borsäure in Krystallen ab. Die Auflösung ist sehr sauer und enthält eine Verbindung von Fluorbor mit Fluorwasserstoff (Borfluorwasserstoffsäure). Dampft man die Auflösung ab, wenn die durch Zersetzung des Wassers entstandene Borsäure noch nicht davon getrennt ist, so wird bei einem gewissen Grade der Concentration aus dieser und dem Fluorwasserstoff wiederum Fluorbor gebildet.

Die Borfluorwasserstoffsäure verbindet sich mit den basischen Oxyden der Metalle zu Fluordoppelverbindungen (Borfluormetalle). Die meisten derselben sind auflöslich im Wasser; das schwerlöslichste von ihnen scheint das Borfluorkalium zu sein, das in allen seinen Eigenschaften sehr grofse Aehnlichkeit mit dem Kieselfluorkalium hat. Durch Salzbasen scheinen einige der Borfluormetalle nicht wie die Kieselfluormetalle zersetzt zu werden. Ammoniak löst z. B. das schwerlösliche Borfluorkalium selbst in der Wärme nicht in gröfserer Menge als das Wasser auf, und aus der heifsen ammoniakalischen Flüssigkeit krystallisirt das Salz wie aus einer hei-

ſsen wäſsrigen Auflösung. Hierdurch kann dieses Salz von dem Kieselfluorkalium unterschieden werden, da das Ammoniak aus diesem Kieselsäure abscheidet. — Auch durch Kochen mit Auflösungen von kohlensaurem Kali oder Natron, oder von reinem Kali, scheinen einige Borfluormetalle nicht zersetzt zu werden. Es wird wenigstens bei Behandlung des Borfluorkaliums mit diesen Reagentien keine Kohlensäure entwickelt, und das Salz scheidet sich aus der heifsen Auflösung beim Erkalten unverändert ab. Andere Borfluormetalle werden indessen durch einen Ueberschufs von hinzugesetzter Base in Fluormetalle und in borsaure Salze zersetzt.

Durch concentrirte Schwefelsäure werden die Borfluormetalle auf eine ähnliche Weise wie die Kieselfluormetalle, aber schwerer und langsamer und nur beim Erhitzen, zersetzt. Zuerst entweicht dabei Fluorborgas, dann entsteht gewöhnlich flüssige Borfluorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure, und es bleibt zuletzt ein schwefelsaures Salz zurück. Geschieht die Zersetzung in Platingefäſsen, so wird eine darüber gelegte Glasplatte geätzt, wie bei der Zerlegung der einfachen Fluormetalle durch Schwefelsäure.

Durch Glühen werden die Borfluormetalle auf ähnliche Weise wie die Kieselfluormetalle zerlegt, aber schwerer als diese. Es entwickelt sich Fluorborgas, welches sich, wenn das Borfluormetall nicht wasserfrei gewesen ist, und das Glühen in einer kleinen Glasretorte geschieht, in Tröpfchen absetzt, die einem Sublimate völlig ähnlich sehen, und es bleibt Fluormetall zurück. Glüht man die Borfluormetalle in einem Platintiegel, so setzt sich um den Rand des Deckels geschmolzene Borsäure an, welche durch das Wasser der Luft oder der Spiritusflamme aus dem Fluorborgase da gefällt wird, wo dieses hervordringt. Ist die Hitze nicht sehr stark und anhaltend, so werden die Borfluormetalle nur unvollkommen zersetzt.

Aufser Fluorkiesel und Fluorbor bilden noch meh-

rere Verbindungen des Fluors mit Körpern, deren Oxyde Säuren bilden, mit basischen Fluormetallen Doppelverbindungen. Diese verhalten sich beim Glühen und bei der Behandlung mit Schwefelsäure auf eine andere Weise wie die Bor- und Kieselfluormetalle. Es wird dabei keine gasförmige Fluorverbindung entwickelt, sondern es entweicht bei der Behandlung mit Schwefelsäure fast nur Fluorwasserstoffsäure.

Die Fluorwasserstoffsäure unterscheidet sich von allen andern Säuren dadurch, dafs sie das Glas stark angreift, und kann daher nicht mit ihnen verwechselt werden. Eben so können auch alle feste, einfache und zusammengesetzte Fluorverbindungen, wenn man sie mit Schwefelsäure auf die Weise behandelt, wie es oben, S. 344., gezeigt worden ist, an der Aetzung des Glases sehr leicht erkannt und von allen andern Substanzen unterschieden werden.

5. Schwefelwasserstoffsäure.

Die Schwefelwasserstoffsäure bildet in ihrem reinen Zustande ein farbloses Gas, das durch einen starken Druck und Abkühlung zu einer klaren farblosen, sehr dünnflüssigen Flüssigkeit condensirt werden kann. Das Gas hat einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch, welcher dem der faulen Eier gleich ist. Schon eine sehr geringe Menge dieses Gases theilt einer grofsen Menge eines andern geruchlosen Gases diesen unangenehmen Geruch mit, weshalb die kleinsten Spuren des Schwefelwasserstoffgases durch den Geruch entdeckt werden können.

Das Schwefelwasserstoffgas brennt, wenn es an der Luft angezündet wird, mit einer blauen Flamme und unter Entwickelung von schweflichtsaurem Gase; es läfst sich schon durch einen glimmenden Holzspahn anzünden. Wird es mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft gemengt und dann angezündet, so explodirt es mit grofser

Heftigkeit. Im trocknen Zustande wird es vom Sauerstoffgas oder von atmosphärischer Luft nicht zersetzt; im feuchten Zustande, oder wenn es in Wasser aufgelöst ist, wird es aber dadurch zersetzt. Selbst schweflichtsaures Gas wirkt fast gar nicht auf Schwefelwasserstoffgas, wenn beide Gasarten trocken sind; bei Berührung mit Wasser zersetzen sich aber beide, indem Wasser gebildet wird und freier Schwefel sich ausscheidet.

Concentrirte Schwefelsäure absorbirt etwas Schwefelwasserstoffgas; es bildet sich dabei etwas schweflichte Säure, und Schwefel scheidet sich ab. Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung auf Schwefelwasserstoffgas. Chlorgas zersetzt dasselbe und verwandelt sich in Chlorwasserstoffsäure, während Schwefel abgesetzt wird; Brom- und Jodgas thun dasselbe. Rauchende Salpetersäure zersetzt es ebenfalls, und zwar ziemlich gewaltsam, indem sich Schwefel abscheidet.

Das reine Schwefelwasserstoffgas wird von einer Auflösung von reinem Kali vollständig absorbirt; enthält es aber Wasserstoffgas, so geschieht die Absorption nicht vollständig. Enthält es Kohlensäuregas, so trübt es Kalkwasser, wenn es durch dasselbe geleitet wird.

Das Schwefelwasserstoffgas wird vollständig, aber nicht in sehr grofser Menge vom Wasser absorbirt; das Wasser nimmt zwei bis drei Volum von diesem Gase auf. Die Auflösung ist farblos und riecht eben so unangenehm wie das Gas. Es röthet das Lackmuspapier, jedoch nicht sehr stark. Beim vollständigen Ausschlufs der Luft bleibt diese Auflösung unzersetzt; beim Zutritt der Luft zersetzt sie sich aber in kurzer Zeit, indem der im Schwefelwasserstoff enthaltene Wasserstoff oxydirt wird und Schwefel sich ausscheidet. Hierbei wird die Auflösung zuerst milchicht, nach und nach verliert sie dann ihren Geruch, und der ausgeschiedene Schwefel sinkt zu Boden. Durch Kochen kann der Schwefelwasserstoff aus seiner Auflö-

sung verjagt werden, doch hält es schwer, in kurzer Zeit das Wasser dadurch geruchlos zu machen.

Die wäfsrige Auflösung des Schwefelwasserstoffs erleidet fast durch dieselben Substanzen eine Zersetzung, durch welche das Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. Am leichtesten geschieht dies durch eine wäfsrige Auflösung von Chlor, so wie durch Brom und durch Jod; hierbei scheidet sich immer Schwefel aus, während Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure gebildet wird. Auch schweflichte Säure bewirkt leicht eine Zersetzung (S. 186.); Salpetersäure kann aber bei der Verdünnung, in welcher der Schwefelwasserstoff in der Auflösung enthalten ist, weniger auf denselben wirken.

Der Schwefelwasserstoff bildet mit den Oxyden der Metalle Schwefelmetalle. Es giebt nur wenige Oxyde, welche durch Schwefelwasserstoff nicht in Schwefelmetalle verwandelt werden; von diesen wird weiter unten die Rede sein.

Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen, deren Oxyde Alkalien bilden, sind im Wasser auflöslich. Die Metalle der Alkalien verbinden sich in mehreren Verhältnissen mit Schwefel. Die Verbindungen, die sie damit eingehen, sind im reinsten Zustande weifsgelblich oder braun; sie ziehen alle aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliefsen zu einer gelben Flüssigkeit. Sie können in manchen Fällen krystallisirt erhalten werden und enthalten dann Krystallisationswasser. Die Auflösungen derselben in Wasser bläuen alle das rothe Lackmuspapier. Die alkalischen Schwefelmetalle, welche die geringste Menge Schwefel enthalten, lösen sich eigentlich in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit auf, doch wird diese an der Luft gelb, und bekommt so dieselbe Farbe wie die Auflösungen der alkalischen Schwefelmetalle, welche mehr Schwefel enthalten. Auch nimmt die farblose Auflösung dieser alkalischen Schwefelmetalle im concentrir-

ten Zustande, besonders in der Wärme, gepulverten Schwefel auf, wodurch sie ebenfalls eine gelbe Farbe bekommt und den Auflösungen der alkalischen Schwefelmetalle gleich wird, welche mehr Schwefel enthalten.

Die Auflösungen dieser Schwefelmetalle werden durch fast alle Säuren, selbst durch die schwächsten, zersetzt, und zwar immer unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas; das Metall verbindet sich dabei, wenn eine Sauerstoffsäure angewandt wird, als Oxyd mit derselben, und, wenn eine Wasserstoffsäure die Zersetzung bewirkt, mit dem Radical derselben. Selbst Salpetersäure zersetzt unter Schwefelwasserstoffgasentwickelung die Auflösungen der alkalischen Schwefelmetalle. Enthält die alkalische Schwefelverbindung das Minimum von Schwefel, so müfste die Auflösung derselben eigentlich bei der Zersetzung durch eine Säure nicht getrübt werden; sie wird dabei jedoch immer mehr oder weniger durch abgeschiedenen Schwefel milchicht oder wenigstens opalisirend, weil es nicht möglich ist, die Auflösung von jeder Spur von überschüssigem Schwefel völlig frei zu erhalten. Enthalten die alkalischen Schwefelverbindungen mehr Schwefel, so wird bei der Zersetzung ihrer Auflösung vermittelst einer Säure zugleich Schwefel als weifser Niederschlag abgeschieden, und zwar desto mehr Schwefel, je mehr in der Verbindung davon enthalten war. — Schon die Kohlensäure der atmosphärischen Luft bewirkt diese Zersetzung; daher riechen diese Verbindungen, sowohl im trocknen, als auch im aufgelösten Zustande, schwach nach Schwefelwasserstoff.

Zersetzt man die Auflösungen der alkalischen Schwefelverbindungen, die viel Schwefel enthalten, durch eine Säure, am besten durch nicht zu verdünnte Chlorwasserstoffsäure, und zwar auf die Weise, dafs man die Auflösung nach und nach in die Säure tröpfelt, während man das Ganze oft umschüttelt, so entwickelt sich immer Schwefelwasserstoffgas; doch bildet sich dann häufig statt des

abgeschiedenen Schwefels ein ölartiger Körper, der zu Boden sinkt und aus Schwefelwasserstoff im Maximum von Schwefel besteht. Dieser Körper wird mit der Zeit dicker von Consistenz, während sich Schwefelwasserstoffgas aus ihm entwickelt; er riecht nachher dem Schwefelwasserstoff nicht ganz ähnlich, sondern widerlicher als dieser. Nach längerer Zeit erstarrt er ganz an der Luft, und besteht dann aus reinem Schwefel. — Es glückt nicht immer, diesen Körper zu erhalten. Eine sehr kleine Menge davon ist beständig dem aus Auflösungen alkalischer Schwefelmetalle vermittelst einer Säure gefällten Schwefel beigemengt.

Enthalten die alkalischen Schwefelverbindungen zugleich noch kohlensaures Alkali, wie z. B. die sogenannte Schwefelleber, so entwickelt sich bei der Zersetzung derselben vermittelst eines Ueberschusses einer Säure neben dem Schwefelwasserstoffgas auch Kohlensäuregas.

Werden die Auflösungen der alkalischen Schwefelmetalle der Luft ausgesetzt, so erleiden sie, aufser durch den Kohlensäuregehalt der Luft, auch durch den Sauerstoffgehalt derselben eine Zersetzung und oxydiren sich zu unterschweflichtsauren Alkalien. Enthält die Schwefelverbindung das Minimum von Schwefel, so ist schon die Hälfte des entstandenen Alkali's hinreichend, um die gebildete unterschweflichte Säure zu sättigen; die andere Hälfte bleibt daher als reines, oder auch als kohlensaures Alkali in der Auflösung.

Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen, deren Oxyde alkalische Erden bilden, haben viel Aehnlichkeit mit den alkalischen Schwefelmetallen, sowohl hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Reagentien, als auch hinsichtlich ihrer übrigen Eigenschaften, doch lösen sie sich in Wasser schwerer auf, als diese. Von allen diesen Schwefelmetallen ist das Schwefelcalcium das schwerlöslichste, auch wenn es mit dem Maximum des Schwefels verbunden ist; Schwefelbaryum und Schwefelstrontium

sind weit auflöslicher. Es können sich diese Schwefelmetalle auch mit Krystallisationswasser verbinden.

Die eigentlichen Erden und einige der eigentlichen Metalloxyde werden nur sehr schwierig in Schwefelmetalle verwandelt. Setzt man zu den neutralen Auflösungen ihrer Sauerstoffsalze Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so geschieht in den meisten Fällen die Zersetzung auf die Weise, dafs das Ammoniak die Erde oder das Metalloxyd fällt, während Schwefelwasserstoff frei wird. Dies ist der Fall bei den neutralen Auflösungen der Salze der Thonerde (S. 42.), der Beryllerde (S. 45.), der Thorerde (S. 48.), der Yttererde (S. 50.), der Ceroxyde (S. 52.), der Zirconerde (S. 55.) und wahrscheinlich auch des Chromoxyds (S. 173.). — Durch Schwefelwasserstoffgas werden die neutralen Auflösungen der Salze dieser Oxyde nicht verändert.

Die meisten Verbindungen des Schwefels mit den eigentlichen Metallen sind in Wasser und in Auflösungen von Salzen ganz unauflöslich. Man bedient sich daher, sowohl bei qualitativen, als auch bei quantitativen Untersuchungen, ganz vorzüglich des Schwefelwasserstoffgases und des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks, um aus den Auflösungen der verschiedenen Metalloxyde diese als Schwefelmetalle niederzuschlagen, da hierdurch in den meisten Fällen selbst Spuren von aufgelösten Metalloxyden vollständig gefällt werden; auch können die hierdurch entstehenden Niederschläge ihrer Natur nach oft sicherer erkannt werden, als es bei den Fällungen anderer Reagentien der Fall ist, da sie häufig eine ausgezeichnete Farbe besitzen. Schwefelwasserstoffgas und Schwefelwasserstoff-Ammoniak sind deshalb die wichtigsten von allen Reagentien, welche bei chemischen Analysen gebraucht werden.

Die durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällten Schwefelmetalle haben eine ganz gleiche Zusammensetzung mit den in der Natur vorkommenden Schwefelmetallen, und unterscheiden sich

von diesen nur durch ihre äufsere Beschaffenheit. Gegen die verschiedenen Reagentien verhalten sich diese Schwefelmetalle verschieden, doch zeigen sie alle gegen Königswasser und auch gegen Salpetersäure ziemlich ein gleiches Verhalten.

Kocht man sie im gepulverten Zustande anhaltend mit Königswasser, so oxydiren sie sich; es wird dadurch aber immer das Metall früher vollständig oxydirt, als der mit demselben verbundene Schwefel. Das oxydirte Metall löst sich in der Säure auf, nur dann nicht, wenn es mit der Chlorwasserstoffsäure oder mit der entstandenen Schwefelsäure eine Verbindung bildet, die unlöslich oder schwerlöslich ist, wie Silber und Blei. Der Schwefel oxydirt sich langsamer, so dafs, nach der vollständigen Zersetzung des Schwefelmetalles, noch reiner Schwefel zurückbleibt. Die Farbe des sich ausscheidenden Schwefels ist zuerst gewöhnlich grau, weil dieser dann noch mit unzersetztem Schwefelmetall gemengt ist; durch längeres Kochen oder Digeriren wird die Farbe desselben aber gelb. Den ausgeschiedenen Schwefel kann man abfiltriren und auf einem Platinblech erhitzen, um zu sehen, ob es wirklich reiner Schwefel ist; er mufs dann unter Entwickelung eines Geruchs nach schwefelichter Säure mit blauer Flamme brennen und keinen Rückstand, oder doch nur einen sehr geringen, hinterlassen. Die von ihm abfiltrirte Flüssigkeit enthält aufser dem aufgelösten Metalle Schwefelsäure, denn es oxydirt sich immer ein Theil des Schwefels, und zwar wegen des angewandten Ueberschusses von Königswasser stets zu Schwefelsäure, und nie zu einer niedrigeren Oxydationsstufe des Schwefels. Von der Gegenwart der Schwefelsäure kann man sich in der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit durch die Auflösung eines Baryterdesalzes leicht überzeugen. Um den Schwefel des Schwefelmetalles vollkommen zu oxydiren, mufs man es gewöhnlich sehr lange mit Königswasser digeriren, und dies mehrmals erneuern.

Salpetersäure wirkt gegen Schwefelmetalle fast eben so wie Königswasser; nur entwickeln sich bei der Behandlung der Schwefelmetalle mit Salpetersäure in der Wärme rothe Dämpfe von salpetrichter Säure. Auch müssen die Schwefelmetalle eine längere Zeit mit Salpetersäure digerirt werden, als mit Königswasser, ehe der abgeschiedene Schwefel eine gelbe Farbe erhält. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit enthält ebenfalls Schwefelsäure. Das oxydirte Metall wird vollständig aufgelöst, wenn es in der Salpetersäure auflöslich ist, und wenn es mit der entstandenen Schwefelsäure keine unlösliche Verbindung bildet. Bei der Digestion von Schwefelantimon und von Schwefelzinn mit Salpetersäure bleibt daher Schwefel mit Antimonoxyd und Zinnoxyd ungelöst zurück; so auch enthält nach der Digestion des Schwefelblei's mit Salpetersäure der abgeschiedene Schwefel mehr oder weniger schwefelsaures Bleioxyd, während ein anderer Theil des Bleioxyds als salpetersaures Salz aufgelöst bleibt. Schwefelquecksilber erleidet durch Digestion mit Salpetersäure keine Zersetzung; durch Digestion mit Königswasser wird es aber auf die oben angeführte Art zerlegt.

Rauchende Salpetersäure wirkt bei weitem heftiger auf Schwefelmetalle als Königswasser und gewöhnliche Salpetersäure. Wird die rauchende Säure auf ein gepulvertes trocknes Schwefelmetall gegossen, so entsteht in den meisten Fällen eine deutliche Feuererscheinung, und gewöhnlich wird nicht nur das Metall, sondern selbst auch der Schwefel vollständig zu Schwefelsäure oxydirt, so dafs sich das Schwefelmetall vollständig in schwefelsaures Metalloxyd verwandelt, welches in hinzugesetztem Wasser gewöhnlich vollständig auflöslich ist.

Gegen Chlorwasserstoffsäure verhalten sich die in Wasser unlöslichen Schwefelmetalle verschieden. Im fein zertheilten Zustande entwickeln die meisten derselben, wenn sie mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in

der Wärme behandelt werden, Schwefelwasserstoffgas. Dies ist vorzüglich bei den Schwefelmetallen der Fall, deren Metalle mit Hülfe einer verdünnten Säure das Wasser leicht zersetzen, wie Schwefeleisen und Schwefelmangan; weit schwerer schon werden dadurch Schwefelzink, Schwefelnickel und Schwefelkobalt zersetzt. Aber auch solche Schwefelmetalle, deren Metalle das Wasser mit Hülfe einer Säure sehr schwer oder gar nicht zersetzen, werden im fein zertheilten Zustande beim Erwärmen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure oft ganz vollständig, und unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zerlegt, wie Schwefelantimon, Schwefelblei, Schwefelwismuth, Schwefelcadmium und Schwefelzinn. Hierbei scheidet sich, wenn das Schwefelmetall gerade so viel Schwefel enthält, als erforderlich ist, um mit dem Wasserstoff der zersetzten Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff zu bilden, gar kein Schwefel ab, und es erfolgt, wenn das entstandene Chlormetall nicht unlöslich ist, eine vollständige Auflösung. Dies ist der Fall bei der Schwefelungsstufe des Eisens und des Antimons, welche der niedrigsten Oxydationsstufe dieser Metalle entspricht. Enthalten die Schwefelmetalle aber mehr Schwefel, als nöthig ist, um mit dem Wasserstoff der zersetzten Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff zu bilden, so scheidet sich dieser überschüssige Schwefel ab, während Schwefelwasserstoffgas entweicht; es ist indessen schwer, den abgeschiedenen Schwefel von rein gelber Farbe zu erhalten. Dies ist der Fall bei den höheren Schwefelungsstufen des Eisens (Schwefelkies) und des Antimons.

Gegen sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure verhalten sich die im Wasser unlöslichen Schwefelmetalle auf eine andere Weise. Manche derselben lösen sich in einer sehr verdünnten Chlorwasserstoffsäure, und auch in andern verdünnten Säuren leicht auf, während andere, wenn die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff im Ueberschufs enthält, ganz unauflöslich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure

und in andern Säuren sind, wenn sie auch von der concentrirten Chlorwasserstoffsäure ziemlich leicht zersetzt werden. Hiernach lassen sich nun die Schwefelmetalle, welche in den Auflösungen der Metalloxyde durch Fällung mit Schwefelwasserstoff entstehen, in zwei streng geschiedene Klassen theilen; nämlich in solche, die nicht aus sauren, sondern nur aus alkalischen, und bisweilen auch aus neutralen Auflösungen der Metalloxyde durch einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff gefällt werden, und in solche, die aus den verdünnten sauren Auflösungen der Metalloxyde durch einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. Die Metalloxyde selbst zerfallen in eben diese zwei Klassen. In dem Abschnitt dieser Abtheilung, wo das Verhalten der verschiedenen Metalloxyde gegen Reagentien angeführt wurde, ist immer bemerkt worden, wie sich der Schwefelwasserstoff gegen neutrale und gegen saure Auflösungen der Basen verhält. Weiter unten sollen indessen noch die verschiedenen Metalloxyde, je nachdem sich die Auflösungen derselben gegen Schwefelwasserstoffgas und gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak gleich oder verschieden verhalten, in einer gedrängten Uebersicht zusammengestellt werden.

Die Schwefelmetalle der ersten Klasse, die also aus den alkalischen Auflösungen der Metalloxyde der ersten Klasse durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, entstehen auch, wenn man zu den neutralen Auflösungen dieser Metalloxyde Schwefelwasserstoff-Ammoniak setzt. Um daher ein Metalloxyd der ersten Klasse als Schwefelmetall zu fällen, macht man die Auflösung desselben, wenn sie sauer ist, durch ein Alkali, am besten durch Ammoniak, neutral oder alkalisch, denn ein Ueberschufs von Alkali verhindert nicht die Fällung des Schwefelmetalles, und setzt dann Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu. Wenn auch das Metalloxyd durch den Ueberschufs des Alkali's gefällt wird, so verwandelt es sich doch vollständig und leicht in Schwefelmetall, sobald

eine hinreichende Menge Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugesetzt wird. Man kann in diesem Fall einen ziemlichen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak anwenden, ohne dafs dadurch das gebildete Schwefelmetall aufgelöst wird. Die meisten Metalloxyde der ersten Klasse werden selbst aus den meisten ihrer neutralen Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt, da zugleich mit der Bildung des Schwefelmetalles die Säure, an welche das Metalloxyd gebunden ist, frei, und das entstehende Schwefelmetall auflösen würde. Wenn diese Metalloxyde an sehr schwache Säuren gebunden sind, so kann aus den neutralen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff etwas Schwefelmetall gefällt werden. Einige Metalloxyde der ersten Klasse, deren Schwefelmetalle sich in Säuren schwer auflösen, werden durch Schwefelwasserstoff aus ihren neutralen Auflösungen theilweise als Schwefelmetall gefällt; die Fällung hört aber auf, sobald eine gehörige Menge Säure durch die Entstehung des Schwefelmetalles frei geworden ist, da diese dann die fernere Bildung von Schwefelmetall verhindert. Von dieser Art sind die Auflösungen der neutralen Zinkoxydsalze.

Die Schwefelmetalle zweiter Klasse sind Verbindungen von Schwefel mit den Metallen der Oxyde zweiter Klasse, das heifst, solcher Oxyde, die sich aus ihren sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällen lassen. Wenn man ein Metalloxyd der zweiten Klasse aus seiner sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall fällt, so unterscheidet sich in den meisten Fällen der zuerst gebildete Niederschlag des Schwefelmetalles nicht von dem, der später gefällt wird, wenn die Flüssigkeit sich der Sättigung mit Schwefelwasserstoff nähert, weil das zuerst gefällte Schwefelmetall keine Verbindung mit dem noch nicht zersetzten Metalloxyde eingeht. Bei den Auflösungen des Quecksilberoxyds, so wie bei denen des Quecksilberchlorids, Quecksilberbromids und Quecksilberfluorids,

findet aber eine Ausnahme statt. Leitet man durch diese eine geringe Menge von Schwefelwasserstoffgas, so wird ein weifser Niederschlag gebildet. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit, wo die Blasen des Schwefelwasserstoffgases zerplatzen, entsteht zwar ein schwarzer Niederschlag von Schwefelquecksilber, der aber durch Schütteln, wenn noch viel von dem unzersetzten Quecksilbersalze vorhanden ist, vollständig weifs wird. Dieser weifse Niederschlag bleibt lange in der Flüssigkeit suspendirt; er besteht aus einer unlöslichen Verbindung des entstandenen Schwefelquecksilbers mit noch unzersetztem Quecksilbersalze. Läfst man das Schwefelwasserstoffgas noch einige Zeit durch die Auflösung streichen, so bekommt man beim Umschütteln eine Mengung von einem weifsen und einem schwarzen Niederschlage; wenn aber endlich Schwefelwasserstoffgas im Uebermaafs durch die Auflösung geleitet ist, so wird der Niederschlag rein schwarz und schwer, und besteht dann aus reinem Schwefelquecksilber (S. 119.).

Von den Metalloxyden der zweiten Klasse lassen sich die, welche starke Basen sind, durch Schwefelwasserstoffgas leichter und schneller als Schwefelmetalle aus ihren Auflösungen fällen, als die, welche wie Säuren wirken. Diese werden aus der mit Schwefelwasserstoff übersättigten Auflösung erst dann vollständig gefällt, wenn die Auflösung so lange stehen geblieben ist, bis sich der Geruch nach Schwefelwasserstoff so ziemlich verloren hat, oder schneller, wenn man die Auflösung erwärmt. Setzt man zu der Flüssigkeit eine verdünnte Säure, so wird auch durch diese eine bessere Abscheidung des Schwefelmetalls bewirkt. — Es gehören zu diesen die Auflösungen des Zinnoxyds, der verschiedenen Oxydationsstufen des Antimons, des Arseniks u. s. w.

Ein grofser Theil der Metalloxyde zweiter Klasse läfst sich auch aus einer neutralen oder alkalischen Auflösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak vollständig als Schwefelmetall fällen, und die mehrsten dieser Schwe-

felmetalle werden durch einen Ueberschufs des Fällungsmittels nicht aufgelöst, selbst wenn sich das Oxyd in Ammoniak leicht auflöst. So lassen sich aus den Auflösungen der Silberoxyd- und der Kupferoxydsalze in einem Ueberschufs von Ammoniak die Metalloxyde durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle vollständig fällen und abscheiden.

Andere Metalloxyde der zweiten Klasse hingegen, besonders solche, welche sich mehr wie Säuren und weniger wie Basen verhalten, können aber aus neutralen oder alkalischen Auflösungen nicht vollständig durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt werden, weil die dadurch gebildeten Schwefelmetalle in einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak mehr oder weniger leicht auflöslich sind. Hiernach kann man nun die Schwefelmetalle der zweiten Klasse wieder in zwei Unterabtheilungen bringen; nämlich in solche, die sich in einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflösen, und in solche, die unauflöslich darin sind. Die Metalloxyde der zweiten Klasse zerfallen dann wieder in dieselben Abtheilungen. Im Vorhergehenden ist zwar bei jeder Schwefelverbindung eines Metalloxydes angeführt worden, wie dieselbe sich gegen einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak verhält; da es aber bei chemischen Untersuchungen von der gröfsten Wichtigkeit ist, dieses Verhalten sehr genau zu kennen, so wird weiter unten noch eine gedrängte Uebersicht davon gegeben werden.

Die Auflöslichkeit gewisser Schwefelmetalle in einem Uebermaafs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak entsteht durch eine ähnliche Verwandtschaft beider zu einander, wie die Sauerstoffsäuren zu den Sauerstoffbasen, und Fluorkiesel, Fluorbor und einige andere Fluorverbindungen zu basischen Fluormetallen haben. Die Substanzen, welche die Verbindungen des Schwefels mit Metallen, deren Oxyde Säuren sind, mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder mit den Verbindungen des Schwefels mit Metallen, deren Oxyde Basen sind, bilden, gleichen in

ihrer Zusammensetzung den Sauerstoffsalzen, oder den Kiesel- und Borfluormetallen; sie sind von Berzelius entdeckt, und von ihm Schwefelsalze genannt worden. Es sind besonders die Verbindungen des Schwefels mit Arsenik, Wolfram, Molybdän, Antimon, Zinn und Tellur, welche mit Schwefelverbindungen basischer Metalle diese salzartigen Verbindungen bilden, von denen viele krystallisirt und mit Krystallisationswasser erhalten werden können. Die Schwefelsalze, welche ein alkalisches Schwefelmetall, oder ein Schwefelmetall einer alkalischen Erde zur Base haben, lösen sich gewöhnlich in Wasser auf, während die, welche Schwefelverbindungen von eigentlichen Metallen enthalten, gewöhnlich unauflöslich in Wasser zu sein scheinen.

Die wichtigsten bis jetzt dargestellten Schwefelsalze sind folgende:

Arsenikschweflige Schwefelsalze. Diese enthalten das Schwefelarsenik, das der Arseniksäure analog zusammengesetzt ist. Nach Berzelius haben sie folgende Eigenschaften: Die Farbe derselben ist verschieden; die, welche alkalische Schwefelmetalle zur Base haben, sind im wasserfreien Zustande citronengelb; wenn sie Krystallisationswasser haben, sind sie farblos, oder nur gelblich. Sie schmecken hepatisch, und haben einen höchst ekelhaften Nachgeschmack. Durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure und andere Säuren werden die arsenikschwefligen Schwefelsalze zersetzt, wenn sich das basische Schwefelmetall in denselben leicht dadurch zersetzen läfst; es entwickelt sich dann aus diesem Schwefelwasserstoffgas, während das Schwefelarsenik als gelber Niederschlag gefällt wird, doch scheidet sich die ganze Menge desselben erst nach längerem Stehen oder beim Erhitzen ab. Wird eine sehr verdünnte Auflösung eines arsenikgeschwefelten Salzes durch eine Säure zersetzt, so entsteht kein Aufbrausen, sondern die Flüssigkeit riecht nur nach Schwefelwasserstoff. Selbst wenn man Kohlen-

säure

säure durch die Auflösung dieser Salze leitet, wird dadurch Schwefelarsenik gefällt.

Diejenigen arsenikschwefligen Schwefelsalze, welche durch die Metalle der Alkalien, der alkalischen Erden, der Beryllerde und der Yttererde, so wie durch einige wenige der eigentlichen Metalle gebildet werden, lösen sich in Wasser auf, die übrigen sind darin unauflöslich. Durch Alkohol werden die Auflösungen dieser Salze zersetzt; es wird dadurch ein basisches Salz gefällt, während ein Salz mit der doppelten Menge von Schwefelarsenik in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Wird die Hälfte des Alkohols oder etwas mehr von der filtrirten spirituösen Flüssigkeit abdestillirt, so setzen sich beim Erkalten Gruppen von gelben glänzenden Krystallschuppen ab, welche oft die ganze Flüssigkeit erfüllen, obgleich ihre Gewichtsmenge nur sehr gering ist. Diese Krystallschuppen schmelzen fast eben so leicht wie Schwefel, und bestehen aus der höchsten Schwefelungsstufe des Arseniks, die noch mehr Schwefel enthält als die, welche der Arseniksäure entspricht. Durch ferneres Abdampfen wird aus der Flüssigkeit noch eine niedrigere Schwefelungsstufe mit rother Farbe abgeschieden.

Durch trockne Destillation verlieren die neutralen arsenikschwefligen Salze einen Theil Schwefel und werden in arsenichtschweflige Salze verwandelt; die basischen Salze hingegen bleiben dadurch unverändert. Erhitzt man sie beim Zutritt der Luft, so zersetzen sie sich ziemlich leicht und hinterlassen die Base blofs oxydirt oder an Schwefelsäure gebunden; bisweilen enthält der Rückstand auch Arseniksäure. Die Auflösungen dieser Salze werden durch Metalloxyde so zersetzt, dafs sich ein arseniksaures Sauerstoffsalz bildet und in der Flüssigkeit auflöst, während sich ein arsenikschwefliges Schwefelsalz mit Ueberschufs von Base ausscheidet.

In concentrirten Auflösungen erhalten sich die arsenikschwefligen Schwefelsalze ziemlich gut beim Zutritte

der Luft; in verdünnten Auflösungen werden sie aber beim Zutritte der Luft zersetzt, doch geschieht dies nur langsam, und es vergehen mehrere Monate, ehe die Zersetzung vollständig bewirkt ist. Die Auflösung trübt sich dabei, und es wird Schwefelarsenik und Schwefel abgeschieden; die Flüssigkeit enthält dann, aufser dem noch unsersetzten Salze, arsenichtsaures und unterschweflichtsaures Salz, welches nach völliger Zersetzung in schwefelsaures verwandelt ist.

Arsenichtschweflige Schwefelsalze. Diese enthalten das der arsenichten Säure analog zusammengesetzte Schwefelarsenik. Sie können, nach Berzelius, nur auf trocknem Wege neutral und in fester Form erhalten werden, da die Auflösungen derselben bei einem gewissen Grade der Concentration zersetzt werden, indem sich ein braunes Pulver abscheidet, welches ein unterarsenichtschwefliges Salz ist, während ein basisch arsenikschwefliges Salz in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt; die vollständige Zersetzung geschieht jedoch nicht eher, als bis letzteres krystallisirt. Durch Verdünnung mit Wasser und Aufkochen wird der braune Niederschlag wieder aufgelöst und das arsenichtschweflige Salz wieder gebildet. Die Zersetzung erfolgt ebenfalls, wenn man diese auf trocknem Wege bereiteten Salze mit einer geringen Menge Wasser behandelt, so wie auch, wenn man eine verdünnte Auflösung des arsenichtschwefligen Salzes mit Alkohol vermischt, wodurch ein basisches Salz gefällt wird, welches dann die eben erwähnte Zersetzung erleidet und sich in wenigen Augenblicken schwarz färbt. Wenn man zu den Auflösungen der basischen arsenichtschwefligen Salze von Baryum, Calcium und Ammonium Alkohol setzt, so wird das hierdurch gefällte basische Salz nicht weiter zersetzt; es erleidet diese Zersetzung nur dann, wenn sich in der Auflösung ein neutrales Salz befand, oder ein solches, das Schwefelarsenik im Ueberschufs enthält.

Die arsenichtschwefligen Salze mit alkalischer Base

werden durch trockne Destillation nicht zersetzt; auch kann die alkalische Schwefelbase beim Glühen mehrere Mal so viel Schwefelarsenik behalten, als zu ihrer Sättigung nöthig ist. Die übrigen Salze werden durch trockne Destillation zersetzt; es destillirt dabei Schwefelarsenik über, und es bleibt entweder ein basisches Salz, oder auch die Schwefelbase allein zurück.

Die arsenichtschwefligen Salze verhalten sich zu Metalloxyden, zu Säuren, zur Luft und beim Glühen an der Luft den arsenikschwefligen analog.

Die unterarsenichtschwefligen Schwefelsalze enthalten das rothe Schwefelarsenik, dem keine Oxydationsstufe des Arseniks entspricht. Sie haben eine rothe oder eine dunkelbraune Farbe. Die auf trocknem Wege bereiteten neutralen Verbindungen werden, nach Berzelius, vom Wasser zersetzt; es setzt sich dabei schwarzes oder dunkelbraunes Schwefelarsenik, im Minimum von Schwefel, ab, während sich ein arsenikschwefliges Salz auflöst. Die meisten dieser Salze sind in Wasser unauflöslich; durch Säuren wird aus ihnen rothes Schwefelarsenik abgeschieden.

Die molybdänschwefligen Schwefelsalze enthalten das braune Schwefelmolybdän, welches der Molybdänsäure analog zusammengesetzt ist, und haben, nach Berzelius, folgende Eigenschaften: Die Verbindungen des Schwefelmolybdäns mit alkalischen Schwefelmetallen und den Schwefelmetallen der alkalischen Erden lösen sich in Wasser auf. Die Auflösung hat im neutralen Zustande eine schöne rothe Farbe; enthält sie einen Ueberschufs von Schwefelmolybdän, so ist sie braun, und mit einem Ueberschufs an Schwefelbase ist sie gelb. Die molybdänschwefligen Schwefelsalze können krystallisirt erhalten werden; die Krystalle sind entweder braun, rubinroth, oder rubinroth im Durchsehen, und schön grün im zurückgeworfenen Licht, ähnlich den grünen Flügeln verschiedener Käfer. Durch Säuren wird aus ihnen schwarz-

braunes Schwefelmolybdän abgeschieden und Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Durch trockene Destillation werden sie zersetzt. Die Zersetzung geschieht entweder so, dafs sich die Schwefelbase mit einem Theile des Schwefels vom Schwefelmolybdän verbindet, und es löst sich dann nachher bei Behandlung mit Wasser diese höhere Schwefelungsstufe der Base auf, während graues Schwefelmolybdän, im Minimum von Schwefel, ungelöst zurückbleibt, oder die Zersetzung geschieht so, dafs der Schwefel, wenn die Base nicht höher geschwefelt werden kann, entweicht, und der Rückstand enthält dann eine Verbindung oder nur ein Gemenge von grauem Schwefelmolybdän mit der Schwefelbase. An der Luft erhalten sich die concentrirten neutralen Auflösungen ziemlich gut; wenn die Auflösungen aber einen Ueberschufs entweder von basischem Schwefelmetall oder von einer Sauerstoffbase enthalten, so zersetzen sie sich beim Zutritt der Luft sehr schnell. Die verdünnten Auflösungen der neutralen Salze werden an der Luft allmählig dunkel gefärbt; die Base oxydirt sich dabei theilweise zu einem unterschweflichtsauren Salze, während zugleich in der Flüssigkeit ein Schwefelsalz mit Ueberschufs an Schwefelmolybdän gebildet wird; dieses zersetzt sich endlich auch, und es wird Schwefelmolybdän abgeschieden. Die Flüssigkeit bekommt eine blaue Farbe, und enthält dann die oxydirte Base, welche theils mit einer der Säuren des Schwefels, theils mit Molybdänsäure verbunden ist; die blaue Farbe der Flüssigkeit rührt von molybdänsaurem Molybdänoxyd her. Diese Zersetzung geht indessen so langsam vor sich, dafs dabei die Auflösung eintrocknet und das Salz mehrere Male von neuem aufgelöst werden mufs, ehe die Zersetzung vollständig geschieht.

Die molybdänüberschwefligen Schwefelsalze enthalten eine höhere Schwefelungsstufe des Molybdäns, die doppelt so viel Schwefel enthält als das graue Schwefelmolybdän, und von welcher es keine ent-

sprechende Sauerstoffverbindung des Molybdäns giebt. Diese Salze haben alle eine dunkelgelbe oder rothe Farbe und krystallisiren selten. Sie sind im Wasser unauflöslich, mit Ausnahme der mit alkalischer Base; diese sind zwar auch in kaltem Wasser fast unauflöslich, doch lösen sie sich in kochendem Wasser auf und setzen sich beim Erkalten nicht wieder aus der Auflösung ab. Die Auflösung hat eine tief rothe Farbe. Säuren entwikkeln aus diesen Salzen Schwefelwasserstoffgas und scheiden flockiges, schön dunkelrothes Schwefelmolybdän aus ihnen ab.

Die wolframschwefligen Schwefelsalze enthalten ein der Wolframsäure entsprechendes Schwefelwolfram. Die auflöslichen wolframschwefligen Schwefelsalze haben eine gelbe oder rothe Farbe. Die Auflösungen derselben zersetzen sich sehr langsam an der Luft, und können bei gelinder Wärme an offner Luft zur Krystallisation abgedunstet werden. Bleiben die Auflösungen längere Zeit der Luft ausgesetzt, so wird die Farbe derselben allmählig heller; es scheidet sich dann Schwefelwolfram und Schwefel ab, während ein wolframsaures und ein schwefelsaures Salz aufgelöst bleibt. Wenn die Flüssigkeit überschüssige Base enthält, geschieht die Zersetzung sehr rasch.

Die tellurschwefligen Schwefelsalze enthalten ein Schwefeltellur, welches dem Telluroxyde entspricht. Sie lösen sich in Wasser auf, wenn sie ein Metall eines Alkali's oder einer alkalischen Erde als Schwefelbase enthalten; die Auflösungen werden an der Luft schnell zersetzt. Im trocknen Zustande halten sich diese Salze lange; aber die geringste Feuchtigkeit trägt dazu bei, sie zu zersetzen. Die Schwefelbase wird dabei in ein unterschweflichtsaures Salz verwandelt und das Schwefeltellur abgesetzt. In einem bedeckten Gefäfse können die meisten tellurschwefligen Salze geglüht werden, ohne sich zu zersetzen. Die Salze der schwächeren Basen zersetzen sich

aber beim Glühen, indem der Schwefel aus dem Schwefeltellur ausgetrieben wird, und das Tellur darauf einen Theil Schwefel aus der Schwefelbase austreibt; es bleibt dann eine metallisch glänzende Metallmasse zurück, die aus Tellurmetall und Schwefelmetall besteht.

Die antimonschwefligen Schwefelsalze enthalten ein Schwefelantimon, das der Antimonsäure analog zusammengesetzt ist, und das sie, bei Behandlung mit Säuren, unter Schwefelwasserstoffentwickelung ausscheiden. Die antimonschwefligen Schwefelsalze, welche ein alkalisches Metall als Schwefelbase enthalten, sind in Wasser auflöslich und können krystallisirt erhalten werden; die Krystalle sind farblos oder von schwachgelblicher Farbe, und geben bei trockener Destillation keinen Schwefel. Glüht man sie beim Ausschlufs der Luft, und bringt den Rückstand an die Luft, so zerfällt er zu einem voluminösen Pulver. Bleiben die Krystalle lange der Luft ausgesetzt, so erleiden sie allmählig eine Zersetzung und werden auf der Oberfläche rothbraun.

Die unterantimonichtschwefligen Schwefelsalze enthalten das gewöhnliche Schwefelantimon mit dem Minimum von Schwefel. Sie sind noch nicht künstlich dargestellt worden, kommen aber sehr häufig in der Natur krystallisirt vor.

Aufser den Schwefelverbindungen der Metalle, deren Oxyde Säuren sind, können auch Verbindungen des Schwefels mit einigen andern Körpern Schwefelsalze mit basischen Schwefelmetallen bilden. Zu diesen gehört besonders der Schwefelwasserstoff und der Schwefelkohlenstoff.

Wasserstoffschweflige Schwefelsalze sind von Berzelius die Verbindungen genannt worden, welche der Schwefelwasserstoff mit basischen Schwefelmetallen bildet. Es können sich nur die Schwefelmetalle der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden mit dem Schwefelwasserstoff zu diesen Salzen verbinden; man er-

hält sie, wenn das Schwefelwasserstoffgas lange durch die Auflösungen der Alkalien und alkalischen Erden geleitet wird. Das Schwefelwasserstoff-Ammoniak, welches als Reagens angewandt wird, gehört daher auch zu dieser Klasse von Salzen, wenn es gut bereitet worden ist. Die Verbindungen des Schwefelwasserstoffs mit den alkalischen Schwefelmetallen können beim Ausschlufs der Luft geglüht werden, ohne sich zu zersetzen; das wasserstoffschweflige Schwefelbaryum und Schwefelstrontium verliert aber beim Glühen seinen Schwefelwasserstoffgehalt. Die Salze mit Schwefelcalcium und Schwefelmagnesium als Base, können nur in aufgelöstem Zustande erhalten werden. Die wasserstoffschwefligen Salze haben sehr viel Aehnlichkeit mit dem Schwefelmetalle, welches in ihnen als Base enthalten ist, und gleichen diesem fast in jeder Hinsicht. Man kann sie nur dadurch von diesem unterscheiden, dafs man zu den concentrirten Auflösungen derselben eine concentrirte neutrale Auflösung von einem Zinkoxyd-, Manganoxydul- oder Eisenoxydulsalz setzt; es bildet sich dann in beiden Fällen ein unlösliches Schwefelmetall, aber in den Auflösungen der wasserstoffschwefligen Salze wird dadurch zugleich eine Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas bewirkt, die in der Auflösung eines blofsen alkalischen Schwefelmetalles nicht statt findet.

Kohlenschweflige Schwefelsalze sind Verbindungen von Schwefelkohlenstoff mit basischen Schwefelmetallen; der Schwefelkohlenstoff verbindet sich aber nur schwierig mit diesen. Die Salze, welche ein alkalisches Schwefelmetall als Base enthalten, haben eine gelbe Farbe, welche dunkler als die der Schwefelleber ist. Sie schmecken zuerst kühlend und pfefferartig, und haben einen hepatischen Nachgeschmack. Beim Glühen in verschlossenen Gefäfsen zersetzen sie sich. Die kohlenschwefligen Schwefelsalze, welche ein alkalisches Schwefelmetall als Base haben, schmelzen zuerst, und zersetzen

sich dann auf die Weise, dafs das basische Schwefelmetall mehr Schwefel aufnimmt, während Kohle abgeschieden wird. Die Salze, welche Schwefelmetalle der alkalischen Erden und der eigentlichen Metalle enthalten, verlieren den Schwefelkohlenstoff beim Glühen in verschlossenen Gefäfsen. — Trockne kohlenschweflige Salze, so wie auch concentrirte Auflösungen derselben, erleiden nur geringe Veränderungen durch Einwirkung der Luft. Die verdünnten Auflösungen zersetzen sich sehr schnell an der Luft; selbst beim Ausschlufs der Luft werden sie durch Kochen zersetzt, indem, unter Zersetzung des Wassers, ein kohlensaures Salz gebildet wird und Schwefelwasserstoffgas entweicht. Die Schwefelsalze, welche Metalle von Alkalien und alkalischen Erden zur Base haben, lösen sich in Wasser auf; die andern sind in Wasser unauflöslich, lösen sich aber in gröfserer oder geringerer Menge in den Auflösungen jener kohlenschwefligen Salze auf. Wird ein im Wasser auflösliches kohlenschwefliges Salz mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, so scheidet sich ein ölartiger gelber Körper ab, der zuerst von Zeise dargestellt worden ist; dieser besteht aus einer Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelwasserstoff, welcher letzterer durch Zersetzung des basischen Schwefelmetalles gebildet worden ist. Anfangs sieht die mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Auflösung einer gelben Milch ähnlich, und es dauert eine Weile, ehe sich der ölartige Körper ansammelt.

Aufser den angeführten Schwefelverbindungen bilden noch mehrere andere mit den basischen Schwefelmetallen Schwefelsalze; diese sind indessen theils noch gar nicht dargestellt, theils noch fast gar nicht näher untersucht worden, weshalb ihre Eigenschaften hier nicht näher angeführt werden können. Im Allgemeinen kann man zwar annehmen, dafs ein im Wasser unlösliches Schwefelmetall, wenn es im frisch gefällten Zustande sich in einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak leicht

auflöst, mit basischen Schwefelmetallen Schwefelsalze bilden kann; es finden jedoch mehrere Ausnahmen hiervon statt. Auch die Auflöslichkeit eines gefällten unlöslichen Schwefelmetalles in einer Auflösung von reinem Kali zeigt schon die Fähigkeit desselben, mit basischen Schwefelmetallen Schwefelsalze zu bilden. Gewöhnlich lösen sich alle die Schwefelmetalle, welche in einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich sind, auch in einer Auflösung von Kali auf, während alle basischen Schwefelmetalle ganz unauflöslich darin sind, wenn auch die Oxyde dieser Metalle sich mit Leichtigkeit darin auflösen. Wird ein Schwefelmetall in einer Auflösung von Kali aufgelöst, so oxydirt sich ein Theil des Metalles auf Kosten des Kali's, und das gebildete saure Oxyd verbindet sich mit dem nicht reducirten Theil des Kali's zu einem Kalisalze, während das gebildete Kalium sich mit dem Schwefel, dessen Metall oxydirt worden ist, zu Schwefelkalium verbindet und mit dem unzersetzten Theile des Schwefelmetalles ein auflösliches Schwefelsalz bildet. Die Auflösung in Kali enthält also aufser dem gebildeten Schwefelsalz auch immer ein Sauerstoffsalz, das sich manchmal als schwerlösliches Salz aus der Auflösung abscheidet. Setzt man eine verdünnte Säure im Ueberschufs zu einer solchen Auflösung eines Schwefelmetalles in einer Auflösung von Kali, so wird das Schwefelmetall wieder gefällt, und es entwickelt sich dabei kein Schwefelwasserstoffgas, es verbindet sich dann die Säure mit dem Kali, und das vorher gebildete Schwefelkalium wird durch das Metalloxyd in Schwefelmetall und in Kali verwandelt.

Auch in einem Ueberschufs einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron sind einige Schwefelmetalle, wie Schwefelarsenik, Schwefelantimon u. s. w., auflöslich; es entstehen hierbei dieselben Produkte, wie bei der Auflösung in reinem Kali, und es entweicht keine Kohlensäure, da saures kohlensaures Alkali gebildet wird. Das

Schwefelantimon im Minimum von Schwefel löst sich jedoch nur beim Kochen in Auflösungen von kohlensaurem Kali oder Natron auf, und der gröfste Theil des im gebildeten Schwefelkalium oder Schwefelnatrium aufgelösten Schwefelantimons scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit wieder aus, weil es in der Kälte wenig auflöslich darin ist; das gebildete Antimonoxyd scheidet sich ebenfalls aus, aber erst später, doch kann es sich mit dem gefällten Schwefelantimon mengen, wenn dies nicht früher von der Flüssigkeit getrennt wird.

Die meisten im Wasser auflöslichen Salze, welche aus einer alkalischen Base und einer metallischen Säure bestehen, welche durch Schwefelwasserstoffgas in ein im Wasser unlösliches Schwefelmetall zersetzt werden kann, werden, wenn durch ihre Auflösungen Schwefelwasserstoffgas geleitet wird, in Schwefelsalze verwandelt, und bleiben als solche im Wasser aufgelöst. Wird zu der Auflösung verdünnte Chlorwasserstoffsäure im Uebermaafs gesetzt, so scheidet sich das unlösliche Schwefelmetall aus, während Schwefelwasserstoffgas entweicht.

Wegen der grofsen Wichtigkeit, bei chemischen Untersuchungen das Verhalten des Schwefelwasserstoffgases und des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks gegen die Auflösungen der verschiedenen Metalloxyde genau zu kennen, soll hier eine gedrängte Uebersicht davon gegeben werden.

Erste Klasse: Metalloxyde, die nicht aus ihren sauer gemachten Auflösungen, sondern nur aus alkalischen Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas, und aus neutralen oder alkalischen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle gefällt werden können.

1. Manganoxydul, so wie auch die höheren Oxydationsstufen des Mangans.
2. Eisenoxydul und Eisenoxyd.

3. Zinkoxyd.
4. Kobaltoxyd.
5. Nickeloxyd.
6. Uranoxydul und Uranoxyd.

Aus neutralen Auflösungen werden durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak noch folgende Metalloxyde, aber nicht als Schwefelmetalle, sondern als Oxyde, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, gefällt.

1. Thonerde.
2. Beryllerde.
3. Thorerde.
4. Yttererde.
5. Ceroxydul.
6. Zirconerde.
7. Titansäure.
8. Chromoxyd (?).
9. Tantalsäure.

Die Auflösungen der reinen Alkalien und der alkalischen Erden werden durch Schwefelwasserstoffgas in Schwefelmetalle verwandelt, bleiben aber als solche oder als wasserstoffschweflige Schwefelsalze aufgelöst. Die neutralen Auflösungen der Salze der Alkalien und der alkalischen Erden werden durch Schwefelwasserstoffgas nicht verändert.

Zweite Klasse: Metalloxyde, die aus ihren sauer gemachten verdünnten Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden können.

Erste Abtheilung: Metalloxyde, die zu gleicher Zeit aus ihren sauer gemachten verdünnten Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas, und aus ihren neutralen oder alkalischen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle gefällt werden können, und deren Schwefelmetalle in einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak unlöslich sind.

1. Cadmiumoxyd.
2. Bleioxyd.

3. Wismuthoxyd.
4. Kupferoxydul und Kupferoxyd.
5. Silberoxyd.
6. Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd.
7. Palladiumoxydul.
8. Rhodiumoxyd.
9. Osmiumoxyd.

Zweite Abtheilung: Metalloxyde, die aus ihren sauer gemachten verdünnten Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle, wiewohl oft erst nach längerer Zeit (S. 366.), gefällt werden, aus neutralen oder alkalischen Auflösungen hingegen durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht vollständig gefällt werden können, weil sich die Schwefelmetalle dieser Oxyde in einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak mehr oder weniger leicht auflösen, aus welcher Auflösung sie durch eine verdünnte Säure als Schwefelmetalle wieder gefällt werden können.

1. Platinoxydul und Platinoxyd.
2. Iridiumoxyd.
3. Goldoxyd.
4. Zinnoxydul und Zinnoxyd.
5. Antimonoxyd, antimonichte Säure und Antimonsäure.
6. Molybdänoxydul, Molybdänoxyd und Molybdänsäure.
7. Wolframsäure.
8. Vanadinoxyd und Vanadinsäure.
9. Telluroxyd.
10. Selenichte Säure.
11. Arsenichte Säure und Arseniksäure.

Das Zinnoxydul gehört eigentlich zur ersten Abtheilung dieser Klasse; es wird indessen von einem grofsen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, da dieses immer überschüssigen Schwefel enthält, in Schwefelzinn,

im Maximum von Schwefel, verwandelt, und deshalb in Schwefelwasserstoff-Ammoniak aufgelöst (S. 155.). Auch die Wolframsäure gehört eigentlich nicht hierher, da Schwefelwolfram fast nur aus der Auflösung desselben in Schwefelwasserstoff-Ammoniak durch verdünnte Säuren, und nicht aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden kann (S. 266.). Auch die Vanadinsäure und das Vanadinoxyd können eigentlich auch nur aus ihren Auflösungen in Schwefelwasserstoff-Ammoniak durch Chlorwasserstoffsäure als Schwefelvanadin gefällt werden (S. 170 und 269.).

Zu dieser Klasse von Oxyden können die nicht gerechnet werden, in deren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas eine Desoxydation, und daher ein Absatz von Schwefel bewirkt wird, wie in den Auflösungen des Eisenoxyds, der Chromsäure, Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure und der schweflichten Säure.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dafs die Auflösungen der Chlor-, Brom-, Jod- und Fluormetalle sich gegen Schwefelwasserstoff eben so verhalten, wie die Auflösungen der entsprechenden Oxyde.

Die Schwefelmetalle haben alle ein ausgezeichnetes Verhalten vor dem Löthrohr. Wenn sie auf der Kohle oder in einer an beiden Seiten offnen Glasröhre durch die Löthrohrflamme erhitzt werden, so entwickeln sie alle schweflichte Säure, von der die kleinsten Mengen sehr leicht durch den Geruch erkannt werden können. Erhitzt man sie in einer offnen Glasröhre und schiebt ein befeuchtetes Fernambuckpapier in den obern Theil der Röhre, so wird dies gebleicht, wenn die Menge der sich entwickelnden schweflichten Säure auch nur gering ist (S. 185.). Man mufs dies besonders bei Untersuchung solcher Substanzen nicht unterlassen, welche Schwefelantimon enthalten, da dann bisweilen der schwache Geruch des Antimonoxyds den der schweflichten Säure weniger bemerkbar machen könnte. Oft wird dabei auch Schwefel subli-

mirt, oft aber auch nicht; dies hängt meistentheils von der mehr oder weniger geneigten Lage der Glasröhre während der Erhitzung ab. — Gegen eine Perle von Kieselsäure und Soda verhalten sich Substanzen, welche Schwefelmetalle enthalten, wie schwefelsaure Salze (S. 181.); wenn indessen das mit dem Schwefel verbundene Metall diese Perle färben sollte, so kann man sich noch durch das Löthrohr auf eine andere Weise ganz unzweideutig von der Gegenwart des Schwefels überzeugen; man schmilzt dann die Substanz auf Kohle mit Soda, und legt sie darauf auf Silberblech, auf welchem man sie befeuchtet. Bei Gegenwart eines Schwefelmetalles entsteht dann ein schwarzer oder dunkelgelber Fleck auf dem Silber (S. 181.).

Wenn bei der Untersuchung der Schwefelmetalle vor dem Löthrohr der Hauptzweck ist, das Metall zu entdecken, so mufs man in den meisten Fällen zuerst durch Rösten den Schwefel so gut wie möglich fortzubrennen suchen. Von den in der Natur vorkommenden Schwefelmetallen wählt man deshalb dünne Scheiben, welche von der Luft besser durchdrungen werden, und sucht die runden und dicken zu vermeiden. Im Anfange giebt man auch ein schwaches Feuer, damit die Masse nicht schmilzt; wenn die Masse aber dennoch geschmolzen ist, so thut man besser ein anderes Probestückchen zu wählen, oder die geschmolzene Masse zu pulvern. Nachdem die Röstung bis zu einem gewissen Grade geschehen ist, schmelzen gewisse Schwefelmetalle nicht mehr; man kann dann ein stärkeres Feuer geben, um das schwefelsaure Salz, das sich gewöhnlich beim Rösten bildet, zu zerstören. Die Röstung geschieht recht gut auf Kohle.

Erst wenn die Röstung vollendet ist, kann man sich mit Vortheil der Reactionen der Flüsse bedienen. Besonders aber mufs aller Schwefel so viel als möglich entfernt worden sein, wenn die entstandenen Metalloxyde durch Soda reducirt werden sollen, weil sonst wieder

Schwefelmetalle gebildet werden, die man nicht so gut wie die Metalle selbst erkennen kann, oder die von dem gebildeten Schwefelnatrium aufgelöst und beim Waschen mit Wasser fortgeführt werden. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 102.).

Die Schwefelmetalle sind beim Ausschlufs der Luft feuerbeständig, wenn die in ihnen enthaltenen Metalle nicht flüchtig sind. Die flüchtigen Metalle hingegen bilden flüchtige Schwefelmetalle, doch scheinen diese oft nicht ganz so flüchtig wie die in ihnen enthaltenen Metalle zu sein, wie Schwefelquecksilber, Schwefelarsenik und Schwefelselen.

Durch's Glühen beim Ausschlufs der Luft verlieren mehrere höhere Schwefelungsstufen der Metalle einen Theil ihres Schwefels und verwandeln sich in niedrigere Schwefelungsstufen; es ist jedoch schwer, so vollständig allen überschüssigen Schwefel abzutreiben, dafs die niedrige Schwefelungsstufe sehr rein zurückbleibt. Von dieser Art sind die höheren Schwefelungsstufen des Eisens (Schwefelkies), des Kupfers, des Zinns (Musivgold) und des Antimons. — Durch Glühen beim Zutritt der Luft werden die meisten Schwefelmetalle in basisch schwefelsaure Oxyde verwandelt. Wie sich die zusammengesetzten Schwefelmetalle (Schwefelsalze) bei höherer Temperatur verhalten, ist schon oben gezeigt worden.

Die Schwefelmetalle ähneln sich im Aeufsern nicht sehr. Einige von denen, die in der Natur vorkommen, haben metallischen Glanz wie Metalle selbst, welcher andern fehlt. Die, welche künstlich auf nassem Wege hervorgebracht werden, haben oft sogar bei ganz gleicher Zusammensetzung eine ganz andere Farbe, als die, welche in der Natur vorkommen, und die, welche auf trocknem Wege dargestellt werden. So hat z. B. das in der Natur vorkommende, und das auf trocknem Wege gebildete Schwefelantimon eine schwarze Farbe und metallischen Glanz, während das auf nassem Wege bereitete

von rother Farbe und ohne metallischen Glanz ist; das natürlich vorkommende und künstlich durch Sublimation erhaltene Schwefelquecksilber ist roth, das auf nassem Wege gebildete schwarz. Viele von den künstlich auf nassem Wege bereiteten Schwefelmetallen, besonders viele von denen, welche aus neutralen oder alkalischen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak dargestellt worden sind, oxydiren sich aufserordentlich leicht an der Luft, was bei denen, die in der Natur vorkommen, nicht so leicht der Fall ist. Deshalb färbt sich das gefällte schwarze Schwefeleisen schon auf dem Filtrum braunroth, das Schwefelmangan braun, u. s. w.

Die Schwefelwasserstoffsäure ist so leicht durch den Geruch zu erkennen, dafs man zu ihrer Entdeckung kaum eines andern Mittels bedarf, selbst wenn die Menge derselben nur gering ist. Man könnte sonst auch zu der Auflösung der Schwefelwasserstoffsäure eine Metalloxydauflösung, am besten Bleioxydauflösung, setzen, um sich durch die Fällung des Schwefelmetalles von der Gegenwart dieser Säure zu überzeugen; eben so kann man sie auch an der Bräunung eines mit Bleioxydauflösung getränkten Papiers erkennen. Wenn man Spuren von Schwefelwasserstoffgas in einer Gasart vermuthet, so hängt man das mit Bleioxydauflösung getränkte Papier in dieser Gasart auf. — Die Schwefelmetalle lassen sich schon leicht durch das Löthrohr erkennen.

Durch die Gegenwart organischer Substanzen wird die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases und des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks auf metallische Oxyde weniger verändert, als dies bei andern Reagentien der Fall ist. Daher bekommen jene beide Reagentien auch noch dadurch eine besondere Wichtigkeit, dafs sie selbst dann noch bestimmte Resultate geben, wenn andere trügen. — Es können indessen einige im Wasser aufgelöste

or-

organische Substanzen durch Schwefelwasserstoffgas Niederschläge geben, welche einige Aehnlichkeit mit einigen auf nassem Wege bereiteten Schwefelmetallen haben (S. 303.).

6. Selenwasserstoffsäure.

Die Selenwasserstoffsäure bildet in ihrem reinen Zustande ein farbloses Gas. Sie hat einen sehr unangenehmen Geruch, welcher dem des Schwefelwasserstoffgases vollkommen ähnlich ist, aber selbst in den kleinsten Mengen auf die Luftröhre und die Organe des Athemholens die heftigsten Wirkungen äufsert. Das Gas wird durch feuchte organische Substanzen leicht zersetzt, und diese werden dabei durch ausgeschiedenes Selen nicht blofs auf der Oberfläche, sondern bis in's Innere roth gefärbt, vorzüglich wenn sie sehr porös sind. In Wasser scheint das Selenwasserstoffgas sich leichter aufzulösen, als das Schwefelwasserstoffgas. Die Auflösung ist farblos, doch wird sie an der Luft durch abgeschiedenes Selen röthlich gefärbt. Sie hat übrigens die gröfste Aehnlichkeit mit der wäfsrigen Auflösung des Schwefelwasserstoffs; sie röthet das Lackmuspapier und schmeckt hepatisch.

Der Selenwasserstoff bildet mit den Oxyden der Metalle die Selenmetalle. Das Selenwasserstoffgas scheint die verschiedenen metallischen Oxyde aus ihren Auflösungen auf dieselbe Weise zu fällen, wie das Schwefelwasserstoffgas, doch werden dadurch die Oxyde des Eisens, wie es scheint, schon aus neutraler Auflösung gefällt.

Die Selenmetalle haben in ihren Eigenschaften und in ihrem Verhalten gegen Reagentien sehr viel Aehnlichkeit mit den entsprechenden Schwefelmetallen; dies gilt auch von den Selenmetallen, die in der Natur vorkommen. Von den Schwefelmetallen, so wie von andern Substanzen, unterscheiden sie sich besonders durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre; wenn sie in der äufsern

Flamme des Löthrohrs erhitzt werden, so entwickeln sie einen sehr starken und widerlichen Geruch nach verfaultem Rettig. Dieser Geruch ist so charakteristisch, dafs dadurch die kleinsten Spuren von Selen entdeckt werden können. — Gegen ein Glas von Kieselsäure und Soda verhalten sie sich wie die Schwefelmetalle, nur kann die rothe oder braune Farbe, welche sie diesem Glase ertheilen, durch ein anhaltendes Blasen leichter zerstört werden. Behandelt man sie mit Soda auf Kohle in der innern Flamme, so hinterlassen sie nachher, wie die Schwefelmetalle, einen schwarzen oder braunen Fleck, wenn die Masse auf ein Silberblech gelegt und befeuchtet wird.

Werden die Selenmetalle in einer an beiden Seiten offnen Glasröhre erhitzt, so ist es oft leicht, bei einer gewissen Neigung der Röhre einen Theil des Selens als solches mit rother Farbe zu sublimiren, während die übrigen Stoffe oxydirt werden. Sehr häufig bildet sich indessen dann auch selenichte Säure, die sich als ein krystallinisches Netzwerk in den kälteren Theil der Röhre absetzt. Befindet sich neben dem Selenmetall ein Schwefelmetall, so wird auf diese Weise das Selen oft allein sublimirt, während der Schwefel als schweflichte Säure entweicht. Schwefelarsenik wird manchmal ähnlich wie Selenium sublimirt; bei der Behandlung mit Soda auf Kohle entwickelt dies aber einen Geruch nach Arsenik und nicht nach Selen. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 104.)

Schwefelselen bildet mit basischen Schwefelmetallen keine Schwefelsalze; aber basische Selenmetalle können sich mit Verbindungen von Selen mit solchen Metallen, deren Oxyde Säuren bilden, zu Selensalzen verbinden.

Die Selenmetalle werden durch den Geruch, den sie vor dem Löthrohr entwickeln, in den kleinsten Mengen leicht erkannt.

7. Tellurwasserstoffsäure.

Die Tellurwasserstoffsäure ist im reinen Zustande gasförmig und riecht ähnlich wie Schwefelwasserstoffgas. Das Gas röthet das Lackmuspapier und wird vom Wasser aufgelöst; die Auflösung ist farblos, aber in Berührung mit der Luft setzt sich Tellur mit brauner Farbe daraus ab.

Der Tellurwasserstoff bildet mit den Oxyden der Metalle Tellurmetalle, die sich in ihren Eigenschaften den Schwefelmetallen ähnlich zu verhalten scheinen; dies gilt auch von denen, welche in der Natur vorkommen. Wenn man jedoch die Tellurmetalle mit Salpetersäure digerirt, so scheint das Tellur nicht später als das mit ihm verbundene Metall oxydirt und aufgelöst zu werden. Aus der Auflösung krystallisirt die Verbindung des Metalloxyds mit Telluroxyd oft leicht heraus. — Röstet man die Tellurmetalle in einer Glasröhre durch die Flamme des Löthrohrs, so erhält man ein Sublimat von Telluroxyd (S. 176.). Wenn sich hierbei ein Rettiggeruch zeigt, so enthielt das Tellurmetall Selenium.

8. Cyanwasserstoffsäure.

Die Cyanwasserstoffsäure ist eine Wasserstoffsäure mit zusammengesetztem Radical; sie besteht aus Cyan (Kohlenstickstoff) und Wasserstoff. Obgleich sie eigentlich mehr zu den sogenannten organischen Substanzen gehört, und aus solchen nur dargestellt werden kann, so sollen doch hier, wegen ihrer grofsen Wichtigkeit, anhangsweise die von ihren Eigenschaften angeführt werden, durch welche sie sich und ihre Verbindungen leicht erkennen und von andern Substanzen unterscheiden lassen.

In ihrem reinen Zustande bildet die Cyanwasserstoffsäure eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, die einen sehr starken eigenthümlichen Geruch hat. Der Geruch derselben wird gewöhnlich mit dem des aus bittern Man-

deln destillirten Wassers verglichen, in welchem Cyanwasserstoffsäure enthalten ist; sie riecht aber lange nicht so angenehm wie dieses, sondern vielmehr unangenehm, und bei der reinen Säure ist der Geruch höchst reizend und schädlich. Die reine Cyanwasserstoffsäure wird bei einer starken Kälte fest; da sie schon bei einer niedrigen Temperatur sehr flüchtig ist, so bringt sie bei der Verdunstung eine solche Kälte hervor, dafs sie dadurch fest wird. Sie zersetzt sich selbst beim Ausschlufs der atmosphärischen Luft; die Zersetzung derselben geschieht oft schnell, oft aber auch langsam. Die Säure färbt sich hierbei anfangs röthlich, zuletzt aber wird sie dunkelbraun, und es setzt sich dann eine kohlenartige Materie ab; zugleich bildet sich dann auch Ammoniak, welches sich mit der unzersetzten Säure verbindet. Die reine Säure löst sich leicht und in jedem Verhältnisse im Wasser auf; die Auflösung riecht wie die reine Säure, nur in eben dem Grade schwächer, in welchem sie mit Wasser verbunden ist.

Durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure wird die Cyanwasserstoffsäure zersetzt. Sie gesteht dadurch nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse, welche, nach Pelouze, aus Chlorwasserstoff-Ammoniak und Ameisensäure besteht.

Auch Schwefelsäure zerlegt auf ähnliche Weise die Cyanwasserstoffsäure, nur langsamer und schwieriger, und verwandelt sie in schwefelsaures Ammoniak und Ameisensäure. Hat man aber einen Ueberschufs von Schwefelsäure, und sie nicht im verdünnten Zustande angewandt, so wird durch diese die gebildete Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser verwandelt.

Die Cyanwasserstoffsäure bildet mit den Oxyden der Metalle die Cyanmetalle. Zu einigen Metalloxyden hat die Cyanwasserstoffsäure, oder vielmehr zu einigen Metallen, hat das Cyan eine starke Verwandtschaft; zu andern hingegen eine ziemlich geringe Verwandtschaft, da-

her diese Cyanmetalle sehr leicht zersetzt werden. Zu letztern gehören die Verbindungen des Cyans mit den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden; obgleich sich diese durch's Glühen beim Ausschlufs der Luft nicht zerstören lassen, so werden sie doch in ihrer wäfsrigen Auflösung, welche immer alkalisch reagirt, durch den Zutritt der Luft und durch's Erhitzen beim Ausschlufs derselben, leicht zersetzt. Bei letzterer Zersetzung verwandeln sich das Cyan und das Wasser gegenseitig in Ammoniak und in ameisensaures Alkali. Enthalten die alkalischen Cyanmetalle überschüssiges Alkali, so werden sie auch durch's Glühen in Ammoniak und in ameisensaures Alkali verwandelt, welches letztere, bei Verstärkung des Feuers, sich vermittelst des Wassers im Alkali in kohlensaures Alkali und in Wasserstoffgas zersetzt. — Viele Verbindungen des Cyans mit den eigentlichen Metallen werden oft sogar durch starke Säuren nicht zersetzt. Zu diesen gehören Silbercyanid, Quecksilbercyanid u. a., welche der Einwirkung der Salpetersäure und der Schwefelsäure widerstehen. Von Chlorwasserstoffsäure scheinen die meisten, aber nicht alle Cyanmetalle zerlegt werden zu können; sie werden von dieser, unter Entbindung von Cyanwasserstoffsäure, in Chlormetalle verwandelt; nur ist es nöthig, hierbei keinen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure anzuwenden, weil dieser die Cyanwasserstoffsäure auf die oben angeführte Weise zersetzt.

Die Cyanwasserstoffsäure wird im freien Zustande in ihrer Auflösung im Wasser wohl am besten durch den Geruch entdeckt; aufserdem kann sie noch durch folgende Reagentien erkannt werden.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt in einer Auflösung von freier Cyanwasserstoffsäure sogleich einen weifsen Niederschlag hervor, welcher sich beim Schütteln leicht abscheidet; er ist in verdünnter Salpetersäure unlöslich, doch wird er durch freies Ammo-

niak aufgelöst. Der Geruch der Cyanwasserstoffsäure verschwindet durch den Zusatz der Silberoxydauflösung. Der Niederschlag des Cyansilbers ist beinahe in Wasser unauflöslich; fällt man salpetersaures Silberoxyd durch einen grofsen Ueberschufs von Cyanwasserstoffsäure, so dafs das Ganze noch stark danach riecht, so entsteht in der vom Cyansilber abfiltrirten Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure nur eine Opalisirung, und kein bedeutender Niederschlag von Chlorsilber. In überschüssig zugesetzter salpetersaurer Silberoxydauflösung ist hingegen das Cyansilber nicht unlöslich; aber bei gehöriger Verdünnung mit Wasser scheint sich nichts vom Cyansilber darin aufzulösen. Das Cyansilber löst sich in einer Auflösung von Cyankalium vollständig auf; aus dieser Auflösung wird indessen durch verdünnte Salpetersäure das Cyansilber wieder gefällt, indem das Cyankalium durch die Säure zersetzt wird. — Die in dem destillirten Wasser der bittern Mandeln enthaltene Cyanwasserstoffsäure wird durch salpetersaures Silberoxyd ebenfalls gefällt, doch verschwindet dann der diesem Wasser eigenthümliche Geruch nicht. In den Auflösungen von Cyanmetallen entsteht durch salpetersaure Silberoxydauflösung besonders dann ein Niederschlag von Cyansilber, wenn sie durch verdünnte Salpetersäure sauer gemacht worden sind.

In einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird durch freie Cyanwasserstoffsäure sogleich eine Reduction des Quecksilberoxyduls bewirkt; es scheidet sich metallisches Quecksilber aus, während Quecksilbercyanid aufgelöst bleibt. Das von den bittern Mandeln destillirte Wasser bewirkt diese Reduction des Quecksilberoxyduls ebenfalls.

Setzt man zu einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd freie Cyanwasserstoffsäure, so entsteht keine Veränderung; wird dann aber noch eine Auflösung von Kali, und darauf verdünnte Chlorwasserstoff-

säure hinzugesetzt, so löst diese Säure den durch Kali bewirkten Niederschlag bis auf eine milchichte Trübung auf. Diese Trübung sammelt sich nach längerer Zeit zu einem geringen weifsen Niederschlag, der aus Kupfercyanür besteht.

Eine Auflösung von Eisenoxydul oder von Eisenoxyd wird von freier Cyanwasserstoffsäure nicht verändert. Setzt man indessen zur Cyanwasserstoffsäure etwas Alkali, so bewirkt sie in jedem Falle einen Niederschlag in Eisenauflösungen. In einer Eisenoxydauflösung entsteht dann dadurch eine rein rothbraune Fällung, die aus blofsem Eisenoxyd besteht und sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollständig auflöst; in einer Eisenoxydulauflösung, welche zugleich auch Eisenoxyd enthält, entsteht dadurch gewöhnlich ein blaugrüner Niederschlag. Setzt man verdünnte Chlorwasserstoffsäure zu diesem grünen Niederschlage, so löst sich das überschüssige Eisenoxydul und Eisenoxyd auf, und es bleibt ein blauer Niederschlag (Berlinerblau) ungelöst, der sich oft spät vollständig absetzt und manchmal einen Stich in's Grünliche hat. — Um auf diese Weise die Cyanwasserstoffsäure zu entdecken, bedient man sich am besten einer Auflösung von gewöhnlichem schwefelsauren Eisenoxydul, welche kurze Zeit dem Zutritt der Luft ausgesetzt gewesen ist, wodurch sich in derselben eine hinreichende Menge Eisenoxyd gebildet hat. Es ist dies die gewöhnlichste Methode, um mit Bestimmtheit die Cyanwasserstoffsäure zu finden. Auch die Auflösungen der alkalischen Cyanmetalle werden durch eine Eisenauflösung, welche Oxyd und Oxydul zugleich enthält, in Berlinerblau verwandelt; da jedoch diese Auflösungen gewöhnlich einen Ueberschufs von Alkali haben, so ist es auch in diesem Falle gut, nach dem Zusatz der Eisenauflösung, etwas verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzuzufügen. Auflösungen anderer Cyanmetalle, wie z. B. von Quecksilbercyanid, werden durch Eisenauflösungen nicht gefällt. — Die Cyanwasser-

stoffsäure in dem Wasser, welches von mehreren Vegetabilien, die diese Säure enthalten, abdestillirt worden ist, wie z. B. von bittern Mandeln, von Kirschlorbeerblättern u. s. w., kann auf die oben angeführte Weise ebenfalls Berlinerblau hervorbringen, doch verschwindet der charakteristische Geruch dieser Wässer nicht mit der Entstehung des Niederschlages.

Auflösungen von Quecksilberoxydsalzen, von Bleioxydsalzen und von Baryterdesalzen bewirken in einer Auflösung von Cyanwasserstoffsäure keine Fällung.

Durch's Glühen werden, wie schon oben angeführt worden, die Cyanmetalle der Alkalien und der alkalischen Erden, wenn sie nicht mit überschüssiger Base gemengt sind, nicht zersetzt. Die Verbindungen des Cyans mit den eigentlichen Metallen zersetzen sich auf verschiedene Weise bei erhöhter Temperatur. Einige werden durch Erhitzen beim Ausschlufs der atmosphärischen Luft in Kohlenmetalle verwandelt, während Stickstoffgas entweicht, und wenn die Hitze nicht zu stark war, so sind diese pyrophorisch, wie Cyanblei und Cyanzink. Andere Cyanmetalle entwickeln beim Erhitzen Cyangas und geben reines Metall, wie trocknes Cyansilber, Cyanquecksilber u. s. w.; die meisten hingegen geben Cyangas und Stickstoffgas, und hinterlassen ein Gemenge von regulinischem Metall und Kohlenmetall.

Das Cyan, das sich hierbei entwickelt, ist ein farbloses Gas, von einem eigenthümlichen stechenden Geruch, der von dem der Cyanwasserstoffsäure verschieden ist. Es kann durch Druck zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt werden. Angezündet brennt es mit bläulicher Flamme, die einen Stich in's Rothe hat. Vom Wasser wird es aufgelöst, aber nicht in einem bedeutenden Grade; die Auflösung hat den Geruch des Gases. Vom Quecksilber wird es nicht absorbirt; Auflösungen von Alkalien hingegen absorbiren es, und bilden damit braune Flüssigkeiten.

Die Cyanmetalle bilden wie die Schwefel- und Fluorverbindungen Doppelverbindungen unter einander. Diese werden nicht gerade gebildet, wenn Verbindungen des Cyans mit solchen Metallen, deren Oxyde starke Säuren bilden, sich mit basischen Cyanmetallen verbinden, sondern vorzüglich verbinden sich Eisencyanür und Eisencyanid mit andern Cyanmetallen; aber auch die Verbindungen des Cyans mit Zink, Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer (als Kupfercyanür und Kupfercyanid), Quecksilber, Silber, Gold, Platin und Palladium geben mit andern Cyanmetallen, vorzüglich mit alkalischen, Cyandoppelverbindungen. Das Eisencyanür ist eine weifse Masse, die an der Luft schnell Sauerstoff anzieht, und durch Bildung von Berlinerblau bald blau wird; das Eisencyanid ist im reinen Zustande gar nicht bekannt, aber die Doppelcyanverbindungen, welche beide mit andern Cyanmetallen bilden, sind die bekanntesten und wichtigsten von allen.

Von den Eisencyanürmetallen sind die im Wasser auflöslich, welche von den Cyanmetallen der Alkalien und der alkalischen Erden gebildet werden; die, welche von den Cyanmetallen der eigentlichen Erden und der eigentlichen Metalle gebildet werden, sind meistentheils unauflöslich darin, auch lösen sie sich gewöhnlich in freien Säuren nicht auf. Die Auflösung des Kaliumeisencyanürs, durch welche diese Doppelverbindungen in den Auflösungen der Erden und eigentlichen Metalloxyde hervorgebracht werden, ist daher ein nicht unwichtiges Reagens zur Entdeckung dieser Oxyde. Es ist deshalb im Vorhergehenden, wo von dem Verhalten der Reagentien gegen Basen die Rede gewesen ist, auch das Verhalten einer Auflösung von Kaliumeisencyanür gegen die Auflösungen der verschiedenen Metalloxyde umständlich erwähnt worden. — Die Eisencyanürmetalle der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden sind im krystallisirten Zustande alle von hellgelber Farbe; sie werden durch Glühen beim Ausschlufs der Luft nur langsam zersetzt.

Das Eisencyanür verwandelt sich in Kohleneisen, während Stickstoffgas entweicht; das alkalische Cyanmetall hingegen zersetzt sich nicht. Die Eisencyanürmetalle der eigentlichen Metalle werden hingegen durch Erhitzung beim Ausschlufs der Luft auf die Weise zersetzt, dafs entweder das Cyanmetall sich in Cyan und Metall zerlegt, welches mit dem gebildeten Kohleneisen des Eisencyanürs zurückbleibt, während mit dem Cyangas auch Stickstoffgas entweicht; oder es bleibt eine Doppel-Kohlenmetallverbindung zurück, während Stickstoffgas allein entweicht. — In den Auflösungen der Eisencyanürmetalle der Alkalien und der alkalischen Erden wird die Gegenwart des Eisencyanürs durch die gewöhnlichen Reagentien auf Eisen nicht angezeigt. Man sollte glauben, dafs dasselbe sich in einer solchen Auflösung wie eine Eisenoxydulauflösung verhalten sollte, aber alle Reagentien, die S. 75, 76 und 77. angeführt worden sind, bringen keine Veränderung in Auflösungen der Eisencyanürmetalle hervor, selbst nicht einmal Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Nur freie Säuren, besonders concentrirte, bringen in jenen Auflösungen, vorzüglich wenn sie damit erhitzt werden, Niederschläge hervor, die im Anfange weifs sind und aus Eisencyanür bestehen, bald aber durch Berührung mit der Luft blau werden und sich in Berlinerblau verwandeln. Es wird hierbei das mit dem Eisencyanür verbundene Cyanmetall zersetzt und Cyanwasserstoffsäure entwickelt. Auch selbst verdünnte Säuren thun dies, nur nicht in dem Maafse und erst nach längerer Zeit, wie concentrirte Säuren; man sieht dann auch gewöhnlich bei grofser Verdünnung nicht die Entstehung des weifsen Niederschlages, sondern es setzt sich gewöhnlich mit der Zeit ein geringer blauer Niederschlag ab. Aus diesem Grunde ist die Auflösung des Kaliumeisencyanürs für Auflösungen von Metalloxyden, besonders wenn diese etwas sauer sind, eigentlich kein recht sehr empfehlenswerthes Reagens, da die verschieden gefärbten Niederschläge in

der Farbe mehr oder weniger durch das Blau modificirt werden, das sich aus der eben erwähnten Ursache mit einmengt. Salpetersäure erzeugt in jenen Auflösungen mit der Zeit keine blaue Färbung, sondern färbt sie langsam braun, indem sie das Cyan zersetzt.

Um mit Bestimmtheit die Gegenwart des Eisens in den Eisencyanürmetallen nachzuweisen, mufs man sie entweder lange beim Zutritt der Luft glühen, wodurch das Eisen zu Eisenoxyd oxydirt wird, das durch die gewöhnlichen Reagentien erkannt werden kann, wenn es in einer Säure aufgelöst worden ist (S. 75.), oder man mufs diese Salze mit rauchender Salpetersäure in der Hitze behandeln, und dann Chlorwasserstoffsäure hinzusetzen, wodurch man ebenfalls eine Auflösung von Eisenoxyd erhält, oder man kann die Auflösung des Eisencyanürmetalles durch die Fällungen erkennen, welche es mit den verschiedenen Metalloxydauflösungen, besonders mit der von Eisenoxyd, giebt (S. 76.).

Von den Cyandoppelverbindungen, welche das Eisencyanid mit andern Cyanmetallen bildet, und welche von L. Gmelin zuerst dargestellt worden sind, sind auch nur die im Wasser löslich, die ein Cyanmetall von einem Alkali oder von einer alkalischen Erde enthalten. Diese sind von rother Farbe. Die, welche eigentliche Metalle enthalten, sind fast alle unlöslich und charakteristisch verschieden gefärbt, weshalb auch, als im Vorhergehenden von dem Verhalten der Basen gegen Reagentien die Rede war, das Verhalten des Kaliumeisencyanids gegen die Auflösungen der verschiedenen Metalloxyde ausführlich angegeben wurde. In den Auflösungen der Eisencyanidmetalle kann die Gegenwart des Eisens, von welchem man glauben könnte, dafs es sich in denselben wie Eisenoxyd verhalten sollte, eben so wenig durch die gewöhnlichen Reagentien gefunden werden, wie in den Eisencyanürauflösungen; damit dies möglich sei, müssen diese Verbindungen beim Zutritt der Luft stark

geglüht, oder durch rauchende Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure behandelt werden. Durch Säuren werden die Auflösungen der Eisencyanidmetalle grün gefärbt, und es setzt sich mit der Zeit eine kleine Menge eines blauen Niederschlages ab, aus welchem Grunde das Kaliumeisencyanid in manchen Fällen nicht zu den empfehlenswerthen Reagentien gehört, besonders, wenn die damit zu prüfenden Auflösungen der Metalloxyde etwas sauer sind. — Werden diese Verbindungen beim Ausschlufs der Luft erhitzt, so scheinen sie sich durch die erste Einwirkung der Hitze in entsprechende Eisencyanürsalze zu verwandeln, indem sie Cyangas und Stickstoffgas entwickeln, während etwas Kohleneisen zurückbleibt; durch eine stärkere Hitze werden diese dann so zersetzt, wie es oben angeführt worden ist.

Das Cyan in Verbindung mit Schwefel giebt mit Wasserstoff die Schwefelcyanwasserstoffsäure, welche eine farblose, stark saure Flüssigkeit darstellt, die einen stechenden Geruch hat, welcher indessen gar keine Aehnlichkeit mit dem der Cyanwasserstoffsäure hat. Sie kocht ungefähr bei der Temperatur des kochenden Wassers. — Die Schwefelcyanwasserstoffsäure giebt mit den Oxyden der Metalle Schwefelcyanmetalle, von denen die, welche ein alkalisches Metall enthalten, auflöslich im Wasser sind. Die Auflösungen sind farblos; sie zeichnen sich dadurch besonders aus, dafs sie mit einer Auflösung von Eisenoxyd versetzt, zwar keinen Niederschlag hervorbringen, aber damit eine so dunkel blutrothe Flüssigkeit, selbst bei den kleinsten Mengen von Eisenoxyd, erzeugen, dafs man mit Recht die Auflösung des Kaliumschwefelcyanids für das empfindlichste Reagens für die kleinsten Spuren von Eisenoxyd halten kann. Die Auflösung des Kaliumschwefelcyanids giebt dann noch mit Eisenoxydauflösung eine deutlich blutrothe Farbe, wenn selbst Schwefelwasserstoff-Ammoniak keine deutliche Schwärzung darin hervorbringt. Mit Eisenoxydulsal-

zen, wenn sie ganz rein von jeder Einmengung von Oxyd erhalten werden könnten, wird durch Kaliumschwefelcyanidauflösung keine rothe Farbe erzeugt, die sich indessen beim Zutritt der Luft bald bildet. Die rothe Farbe der Flüssigkeit verschwindet daher, wenn man in dieselbe Eisenfeilspähne hineinbringt, und diese einige Zeit mit derselben in Berührung läfst. Ein kleiner Zusatz der meisten freien Säuren verändert die blutrothe Farbe der Flüssigkeit nicht. Ein gröfserer Zusatz von Säure macht die Farbe etwas heller. Durch eine hinreichende Menge von Salpetersäure verschwindet sie ganz, aber erst nach einiger Zeit, erscheint auch durch einen Zusatz von Eisenoxydauflösung nicht wieder. Oxal-, Jod-, Phosphor- und Arseniksäure zerstören die rothe Farbe ebenfalls; sie erscheint aber durch einen Zusatz von Eisenoxydauflösung wieder. Durch Zinnchlorürauflösung verschwindet die rothe Farbe schnell, so wie durch Schwefelwasserstoffwasser, aber in der Kälte nicht durch schweflichte Säure, wohl aber wenn die Flüssigkeit erwärmt wird. Ammoniak entfärbt die rothe Flüssigkeit sogleich, indem es aus derselben Eisenoxyd fällt. Durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak wird in derselben schwarzes Schwefeleisen gefällt.

Die Auflösung des Kaliumschwefelcyanids giebt mit einer Auflösung von Kupferoxyd, wenn beide nicht zu verdünnt sind, einen schwarzen Niederschlag, welcher in Chlorwasserstoffsäure unauflöslich ist. Wenn beide Auflösungen verdünnt sind, so entsteht nur eine grüne Färbung der Flüssigkeit. Setzt man zu dieser grünen Flüssigkeit ein wenig einer Auflösung von Zinnchlorür in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so entsteht sogleich ein weifser Niederschlag von Kupferschwefelcyanür; da dieser Niederschlag selbst in verdünnten Flüssigkeiten entsteht, so ist auch das Kaliumschwefelcyanid ein Reagens auf Kupferoxyd und Kupferoxydul, welches letztere natürlich auch ohne Zusatz von Zinnchlorür davon gefällt wird. Ebenfalls wird auch der schwarze Niederschlag

durch Zinnchlorürauflösung sogleich in einen weifsen verwandelt.

Die Auflösung des Kaliumschwefelcyanids giebt mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, der nicht nur in verdünnter Salpetersäure, sondern auch in Ammoniak unlöslich ist.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird durch eine Auflösung von Kaliumschwefelcyanid wie durch Cyanwasserstoffsäure reducirt.

III. *Einfache Körper.*

1. Sauerstoff.

Der Sauerstoff bildet ein farbloses und geruchloses Gas, das fast unlöslich im Wasser ist, und das Kalkwasser und die Lackmustinctur nicht verändert. Er ist schwerer als atmosphärische Luft; sein specifisches Gewicht ist 1,1026. Er unterscheidet sich von andern Gasarten besonders dadurch, dafs er das Verbrennen verbrennlicher Körper mit grofser Lebhaftigkeit unterhält. Steckt man daher in ein Glas mit Sauerstoffgas einen glimmenden Holzspahn hinein, so entzündet er sich augenblicklich, und brennt mit weit hellerer Flamme als in der atmosphärischen Luft. Mehrere Gasarten, welche das Verbrennen nicht unterhalten, erhalten diese Eigenschaft, wenn sie mit Sauerstoffgas gemengt werden; deshalb können auch in der atmosphärischen Luft verbrennliche Körper verbrennen.

Wenn man Sauerstoffgas, oder Gasarten, welche Sauerstoffgas enthalten, wie atmosphärische Luft, mit Wasserstoffgas oder mit einigen Gasarten, die Wasserstoffgas als Bestandtheil enthalten, wie Schwefelwasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas u. s. w., mengt, und das Gemenge entzündet, so entsteht dadurch ein starker Knall und eine Raumverminderung der Gase. Da hierbei ge-

rade ein Volum Sauerstoffgas sich mit zwei Volum Wasserstoffgas zu Wasser verbindet, so kann man aus der Menge des verschwundenen Gases leicht die Menge Sauerstoff bestimmen, die im Gemenge enthalten war.

2. Wasserstoff.

Der Wasserstoff ist ein farbloses, geruchloses Gas, das jedoch gewöhnlich durch geringe Beimengungen einen unangenehmen Geruch erhält. Es kann angezündet werden, und brennt dann mit einer Flamme, die bei starkem Tageslichte nicht recht sichtbar ist. Wenn das Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas gemengt und dann angezündet wird, so verbrennt es mit einem Knall. Aus der hierbei entstehenden Raumverminderung kann die Menge Wasserstoff, die sich in dem Gemenge befand, leicht bestimmt werden, da sie zwei Drittel von dem verschwundenen Gase beträgt. Das Wasserstoffgas ist von allen bekannten Gasarten die leichteste. Sein specifisches Gewicht gegen das der atmosphärischen Luft ist 0,0688.

3. Stickstoff.

Der Stickstoff bildet ein farbloses und geruchloses Gas, das sich schwerer als andere Gasarten erkennen läfst. Es kann die Verbrennung nicht unterhalten, weshalb brennende Körper verlöschen, wenn sie in Stickstoffgas gebracht werden; es kann ferner nicht angezündet werden, durch welche Eigenschaft es sich vom Wasserstoffgas unterscheidet; es verändert das Kalkwasser nicht, wenn es mit demselben geschüttelt wird. Das specifische Gewicht des Stickstoffgases gegen das der atmosphärischen Luft ist 0,976. Wenn das Stickstoffgas mit mehreren andern Gasarten gemengt ist, so kann die Gegenwart desselben oft auf keine andere Weise dargethan werden, als dadurch, dafs die anderen Gasarten quantitativ von demselben getrennt werden. Dies wird aber erst im zweiten Theile dieses Werkes gezeigt werden können.

4. Schwefel.

Der Schwefel ist bei der gewöhnlichen Temperatur fest, von muschligem Bruch, hat eine gelbe Farbe und ist durchscheinend, selten durchsichtig, wenn man ihn künstlich aus einigen Auflösungsmitteln hat krystallisiren lassen, oder wie er in der Natur vorkommt; der geschmolzene Schwefel ist zwar nach dem Erkalten durchsichtig, wird aber bald ganz undurchsichtig. Häufig kommt der Schwefel auch pulverförmig vor, und dann hat er bisweilen, besonders im feuchten Zustande, eine beinahe weifsliche Farbe. Der Schwefel ist spröde und brennt an der Luft, wenn er angezündet wird, mit blauer Flamme. Das specifische Gewicht des Schwefels gegen das des Wassers ist 1,98.

Der Schwefel schmilzt ungefähr bei einer etwas höheren Temperatur, als die des kochenden Wassers, und ist dann vollkommen flüssig; erhitzt man ihn stärker, so wird er dickflüssig, braunroth und zähe, aber wiederum dünnflüssig und klar, wenn man die Temperatur vermindert. Uebergiefst man den dickflüssigen Schwefel mit Wasser, so erhält man eine braune, zähe Masse, die erst nach längerer Zeit fest, spröde und gelb wird. Erhitzt man den dickflüssigen Schwefel noch stärker, und zwar so viel wie möglich beim Ausschlufs der Luft, so kocht er und verwandelt sich in ein pomeranzengelbes Gas, dessen Farbe den Dämpfen der rauchenden Salpetersäure ähnlich ist. An der Luft brennt dieses Gas, wenn es angezündet wird, eben so wie Schwefel, mit blauer Flamme, und unter Verbreitung eines Geruchs nach schweflichter Säure. An diesem Geruch kann der Schwefel sehr leicht erkannt werden, wenn er auch so verunreinigt ist, dafs er durch seine äufsere Eigenschaften weniger leicht zu erkennen ist.

Wird Schwefel mit Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke längere Zeit digerirt oder gekocht, so löst er sich

auf,

auf, indem er in Schwefelsäure verwandelt wird. Die vollständige Auflösung desselben geschieht aber aufserordentlich schwer, und erfordert, dafs die Salpetersäure oft erneuert wird; durch rauchende Salpetersäure wird der Schwefel weit schneller vollständig aufgelöst. Von Chlorwasserstoffsäure wird er nicht angegriffen. Königswasser hingegen löst ihn leichter als Salpetersäure allein auf. Leitet man Chlorgas über gepulverten Schwefel, so verwandelt er sich in Chlorschwefel. Von einer Auflösung von reinem Kali wird er, vorzüglich beim Kochen, aufgelöst. Die Auflösung enthält dann Schwefelkalium und unterschweflichtsaures Kali. Auch eine Auflösung von kohlensaurem Kali löst ihn unter denselben Erscheinungen auf, jedoch schwerer als das reine Kali. Ammoniak ist ohne Wirkung auf Schwefel.

5. Selen.

Das Selen ist bei der gewöhnlichen Temperatur fest, spröde und von muschligem Bruch. Es hat Metallglanz; die Farbe desselben ist schwarz oder dunkelgrau; es ist undurchsichtig. Dünne Fäden des Selens haben eine rubinrothe Farbe und sind durchscheinend; das fein geriebene Pulver des Selens erscheint dunkelroth. Wenn man das Selen aus einer Auflösung von selenichter Säure durch schweflichte Säure, durch Zink, oder durch andere Mittel als Pulver abgeschieden hat, so ist dies zinnoberroth und voluminös; durch Kochen wird es schwarz und backt zusammen. — Das specifische Gewicht des Selens ist 4,32.

Erhitzt man das Selen, so wird es zuerst weich, dann zähe, und darauf schmilzt es. Wenn man es noch stärker und so viel wie möglich beim Ausschlufs der Luft erhitzt, so kocht es und verflüchtigt sich; das Gas hat eine gelbe Farbe, die weniger dunkel als die des Schwefelgases ist. Beim Zutritt der Luft wird es durch brennende Körper angezündet und brennt mit blauer Flamme;

beim Verbrennen des Selens verbreitet sich, selbst wenn die Menge desselben nur ganz gering ist, ein sehr charakteristischer Geruch nach verfaultem Rettig. An diesem Geruch kann das Selen leicht erkannt werden. Erhitzt man es beim Zutritt der Luft nicht bis zum Rothglühen, so bildet es blofs einen rothen Rauch, der aus pulverförmigem Selen besteht; der Rettiggeruch entwikkelt sich erst bei einer stärkeren Hitze.

Durch Salpetersäure und durch Königswasser wird das Selen, zwar etwas schwer, aber doch weit leichter als Schwefel, oxydirt und aufgelöst; in beiden Fällen bildet sich nur selenichte Säure und keine Spur von Selensäure. In Chlorwasserstoffsäure ist es nicht löslich. Leitet man Chlorgas über erhitztes Selen, so erhält man entweder flüssiges Selenchlorür, oder, bei gröfserer Menge von Chlorgas, festes Selenchlorid. In einer Auflösung von reinem Kali löst sich das Selen beim Erhitzen auf, jedoch schwerer als Schwefel. Kocht man eine Verbindung von Schwefel und Selen mit einer Auflösung von Kali, so wird zuerst der Schwefel aufgelöst; bei einer nicht hinreichenden Menge von Kali bleibt dann schwefelfreies Selen zurück.

6. Phosphor.

Der Phosphor ist bei der gewöhnlichen Temperatur fest, von gelblicher Farbe, durchscheinend, biegsam wie Wachs, und schwerer als Wasser; das specifische Gewicht desselben ist 1,77. Er schmilzt schon bei $+35^{\circ}$, also schon wenn er mit warmen Wasser übergossen wird. Beim Ausschlufs der Luft kann er bei höherer Temperatur verflüchtigt und überdestillirt werden; das Gas des Phosphors ist farblos.

Beim Zutritt der Luft entzündet sich der Phosphor sehr leicht, und oft schon bei einer gelinden Reibung. Im Sommer, bei etwas hoher Temperatur, entzündet er sich manchmal an der Luft schon von selbst, besonders

wenn er auf rauhen Körpern, wie grobes Löschpapier, liegt; und selbst im Winter kann er durch kleine, oft nicht vorhergesehene Umstände entzündet werden. Er brennt mit starker Flamme und stöfst dabei einen starken weifsen Rauch aus. Er leuchtet im Finstern; das Leuchten im Dunkeln ist noch bedeutender, wenn der Phosphor in Salpetersäure so gelegt wird, dafs ein Theil desselben aus der Säure hervorragt. An der Luft stöfst er weifse Dämpfe aus.

Salpetersäure und Königswasser lösen den Phosphor leichter als den Schwefel auf und oxydiren ihn zu Phosphorsäure. Digerirt oder kocht man eine grofse Menge Phosphor längere Zeit mit weniger Salpetersäure, als zur vollständigen Oxydation desselben nöthig ist, so erhält man neben der Phosphorsäure auch phosphorichte Säure. In Chlorwasserstoffsäure ist der Phosphor unlöslich. Leitet man Chlorgas über erhitzten Phosphor, so brennt er in demselben, und verwandelt sich entweder in festes Phosphorchlorid, oder in flüssiges Phosphorchlorür, je nachdem mehr oder weniger Chlor angewandt wird. In einer Auflösung von reinem Kali löst sich der Phosphor unter Entwickelung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas auf, und die Auflösung enthält dann phosphorsaures und unterphosphorichtsaures Kali; wenn indessen nach vollständiger Auflösung des Phosphors das Ganze noch längere Zeit bei einem Ueberschufs von Kali gekocht wird, so enthält die Auflösung nachher nur phosphorsaures Kali.

Die Verbindungen des Phosphors mit den Metallen, die Phosphormetalle, sind noch wenig bekannt. Die Verbindung des Phosphors mit Kalium giebt bei der Behandlung mit Wasser selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und unterphosphorichtsaures Kali. Aehnlich dem Phosphorkalium verhalten sich Phosphorcalcium und Phosphorbaryum, wenn sie mit phosphorsaurer Kalkerde oder phosphorsaurer Baryterde gemengt sind; man erhält sie

in diesem Zustande, wenn man die erhitzten Erden mit Phosphor behandelt. Werden diese Verbindungen mit Wasser gekocht, so entwickeln sie selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas; in der Flüssigkeit ist dann unterphosphorichtsaure Kalkerde oder Baryterde aufgelöst, während sich phosphorsaure Kalkerde oder Baryterde als unlöslich ausscheidet. — Ganz anders aber verhalten sich die Verbindungen des Phosphors mit den eigentlichen Metallen; von diesen sind indessen erst wenige untersucht worden. Die Verbindung des Phosphors mit dem Eisen ist in Chlorwasserstoffsäure unlöslich; sie löst sich nur in Salpetersäure und in Königswasser auf, der Phosphor wird dabei gleich ganz zu Phosphorsäure oxydirt. Eben so verhält sich Phosphorkupfer, Phosphornickel und Phosphorkobalt.

7. Chlor.

Das Chlor ist in seinem reinen Zustande gasförmig und hat eine gelblichgrüne Farbe; durch Druck kann es zu einer dunkelgelben, ölartigen Flüssigkeit condensirt werden. — Das Chlorgas hat einen erstickenden Geruch, kann das Verbrennen mehrerer Körper unterhalten, und ist schwerer als atmosphärische Luft; das specifische Gewicht des Chlorgases ist 2,47. Mit einer geringen Menge Wasser bildet das Chlor eine krytallinische, hellgelbe Verbindung; in einer gröfseren Menge Wasser löst es sich auf, jedoch nicht in sehr grofser Menge. Die Auflösung hat den Geruch des Chlorgases und bleicht, wie das Chlorgas, nicht nur Lackmuspapier, sondern alle Pflanzenfarben. Die Auflösung wird bald zersetzt; es bildet sich in ihr etwas Chlorwasserstoffsäure, und, wie es scheint, eine kleine Menge chlorichter Säure.

Das Quecksilber und die meisten andern Metalle absorbiren das Chlor und verwandeln sich in Chlormetalle. Von Auflösungen reiner feuerbeständiger Alkalien wird es ebenfalls absorbirt; es verwandelt diese in Chlor-

metalle und in chlorsaure Alkalien. Dasselbe geschieht auch durch Auflösungen kohlensaurer Alkalien unter Entwickelung von Kohlensäuregas, so wie durch Auflösungen anderer starker Basen, doch bilden sich dann oft statt der chlorsauren Salze chlorichtsaure Salze, die mit Chlormetallen gemengt sind. Auch das Silberoxyd und einige Salze desselben werden, mit Hülfe des Wassers, vom Chlorgase in Chlorsilber und chlorsaures Silberoxyd verwandelt; daher bringt reines Chlorgas, das ganz frei von jeder Spur von Chlorwasserstoffsäure ist, immer einen Niederschlag von Chlorsilber hervor, wenn es durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet wird. — Vom Ammoniak wird das Chlorgas unter Entwickelung von Stickstoffgas absorbirt. Leitet man es durch Auflösungen neutraler Ammoniaksalze, so bildet es Chlorstickstoff, der eine ölartige Flüssigkeit darstellt, die bei gelinder Erhitzung und bei Berührung mit mehreren brennbaren Körpern sehr heftig detonirt.

8. Brom.

Das Brom bildet bei der gewöhnlichen Temperatur eine dunkel rothbraune Flüssigkeit, welche einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch hat, der dem des Chlorgases ähnlich ist. Es ist bedeutend schwerer als Wasser; sein specifisches Gewicht gegen Wasser ist 2,966. Es kocht bei einer Temperatur von ungefähr $+50^{\circ}$ und verwandelt sich in ein rothbraunes Gas. Bei einer Temperatur von -23° bis 24° erstarrt es zu einer krystallinischen, fast metallisch-glänzenden Masse von bleigrauer Farbe. Mit einer geringen Menge Wasser verbindet es sich zu einem krystallinischen Hydrat; durch mehr Wasser wird es aufgelöst, doch nicht in grofser Menge; die Auflösung hat eine hyacinthrothe Farbe. Das Brom bleicht, wie das Chlor, das Lackmuspapier und andere Pflanzenfarben; es verhält sich auch gegen Metalle, so wie gegen Auflösungen reiner und kohlensaurer Alka-

lien und gegen andere starke Basen, gerade so wie Chlor.

9. Jod.

Das Jod ist bei der gewöhnlichen Temperatur ein fester krystallinischer Körper von schwarzer Farbe; es ist schwerer als Wasser, und der Geruch desselben hat Aehnlichkeit mit dem des Chlors, doch ist er weit schwächer. Es schmilzt bei einer etwas höheren Temperatur, als die des kochenden Wassers, und wenn es noch stärker erhitzt wird, so verflüchtigt es sich; das Jodgas hat eine schöne ausgezeichnete violettrothe Farbe. — Das Jod ist nur unbedeutend im Wasser löslich, es löst sich aber leichter darin auf, wenn das Wasser mehrere Salze, vorzüglich Jodmetalle, enthält. Das Jod zerstört die Pflanzenfarben lange nicht so stark wie Chlor und Brom; es verbindet sich sogar mit mehreren vegetabilischen Stoffen, wie z. B. mit Stärkemehl. Mit diesem bildet es eine blaue Verbindung (S. 339.), durch welche die geringsten Mengen Jod entdeckt werden können, vorzüglich wenn das Jod in Alkohol aufgelöst ist, in welchem es leicht auflöslich ist. Das Jod färbt die Haut des menschlichen Körpers, wie Salpetersäure, gelb, doch verschwindet diese Färbung nach einiger Zeit von selbst.

Gegen Metalle, so wie gegen Auflösungen von reinen und kohlensauren Alkalien, verhält sich das Jod ähnlich dem Chlor und Brom. Mit Ammoniak bildet es jodwasserstoffsaures Ammoniak und Jodstickstoff, der sich als unlösliches schwarzes Pulver absondert, welches sehr leicht bei einem Druck heftig detonirt.

10. Fluor.

Das Fluor ist noch nicht im reinen Zustande dargestellt worden.

11. Kohle.

Die verschiedenen Arten der Kohle haben ein sehr verschiedenes äufseres Ansehn, und auch sehr verschiedene Eigenschaften. Die reinste Kohle ist der Diamant. Dieser ist krystallisirt und farblos, bisweilen jedoch auch gefärbt; er hat einen ausgezeichneten Glanz, und ist von der gröfsten Härte, so dafs er alle andere Körper ritzt. Die andern Arten von Kohle, die oft sehr geringe fremde Beimengungen enthalten, haben alle eine schwarze Farbe und sind theils pulverförmig, theils fest und porös, oft aber glasig und auch krystallisirt (Graphit). Alle Arten von Kohle sind unschmelzbar und nicht flüchtig. Beim Zutritt der Luft verbrennen die meisten Arten der Kohle zu kohlensaurem oder zu Kohlenoxydgas, und verflüchtigen sich scheinbar auf diese Weise, indem sie gewöhnlich nur eine geringe Spur von Asche hinterlassen. Der Diamant und der Graphit erfordern indessen eine sehr hohe Temperatur, um verbrannt zu werden, und in der atmosphärischen Luft hört das Verbrennen derselben auf, wenn das Erhitzen aufhört; in Sauerstoffgas brennen sie aber fort.

Die meisten Arten der Kohle werden durch Kochen mit Salpetersäure oxydirt; es bildet sich Kohlensäure, und zugleich noch eine besondere Substanz, die man künstlichen Gerbstoff genannt hat, und die sich in der überschüssigen Säure auflöst, wodurch diese braun gefärbt wird. Der Diamant und der Graphit werden von Salpetersäure, und auch selbst von Königswasser nicht angegriffen. Durch Chlorgas werden die verschiedenen Arten von Kohle nicht verändert, selbst wenn sie in demselben erhitzt werden. Auch durch Kochen mit einer Auflösung von reinem Kali wird die Kohle nicht angegriffen; beim Schmelzen mit kohlensauren feuerbeständigen Alkalien verwandelt sich aber die Kohle in Kohlenoxydgas, das entweicht, während reines Kali zurückbleibt,

oder ein Gemenge von Kali und Kohle, wenn diese im Ueberschufs angewandt worden ist. Wird die Kohle mit salpetersaurem Kali gemengt und erhitzt, so verpufft sie (S. 201.).

Die Kohle verbindet sich mit dem Wasserstoff in sehr vielen Verhältnissen; von diesen Verbindungen sind zwei gasförmig, und diese bilden die beiden Arten von Kohlenwasserstoffgas. Das Kohlenwasserstoffgas mit dem Minimum von Kohle brennt, wenn es angezündet wird, mit einer schwachen blauen Flamme, welche nicht stark leuchtet. Hat man es mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft gemengt, so detonirt es, wenn es angezündet wird; um sich hierbei vollständig in Wasser und in Kohlensäuregas zu verwandeln, erfordert dies Kohlenwasserstoffgas ein noch einmal so grofses Volum Sauerstoffgas. Von Chlorgas wird es im Dunkeln, selbst bei Gegenwart von Wasser, nicht zersetzt, und auch im Lichte erleidet es dadurch keine Veränderung, wenn beide Gasarten trocken sind; bei Gegenwart von Wasser wird es aber durch ein Uebermaafs von Chlorgas in Kohlensäure und in Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Dies Kohlenwasserstoffgas kann nie sehr rein dargestellt werden; wie man es am besten von anderen mit ihm vorkommenden Gasarten trennen und es mit Sicherheit bestimmen kann, wird erst im zweiten Theile dieses Handbuchs umständlich gezeigt werden. — Das Kohlenwasserstoffgas mit dem Maximum von Kohle (ölbildendes Gas) brennt, wenn es angezündet wird, mit einer sehr stark leuchtenden Flamme, und das Gemenge desselben mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft verpufft mit einer gewaltsamen Explosion, wenn man es anzündet. Dies Kohlenwasserstoffgas bedarf ein dreifaches Volum Sauerstoffgas, um in Kohlensäuregas und in Wasser verwandelt zu werden. Mit Chlorgas verbindet es sich im Dunkeln und im Lichte zu einem ölartigen Körper, wodurch es sich hauptsächlich von dem Kohlenwasserstoffgas mit dem

Minimum von Kohle unterscheidet. — Die andern Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff sind theils fest, theils flüssig; die meisten von ihnen werden zu den sogenannten organischen Substanzen gerechnet.

12. Bor.

Das Bor ist ein dunkelbräunliches Pulver, das einen Stich in's Grünliche hat. Erhitzt man es beim Ausschlufs der Luft bis zum Weifsglühen, so schrumpft es zusammen, verflüchtigt sich aber nicht. Beim Zutritt der Luft erhitzt, verbrennt es lebhaft und verwandelt sich in Borsäure, welche das noch unverbrannte Bor umgiebt und es gegen die fernere Einwirkung der Luft schützt. Durch Salpetersäure oder Königswasser wird es beim Erhitzen sehr leicht zu Borsäure oxydirt. Vom Chlor wird es in gasförmiges Chlorbor verändert. Wenn es mit reinem Kali geschmolzen wird, oxydirt es sich auf Kosten des Wassers in dem Kali, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, zu Borsäure; beim Schmelzen mit feuerbeständigen kohlensauren Alkalien oxydirt es sich auf Kosten der Kohlensäure, und es wird Kohle abgeschieden; wenn es mit salpetersaurem Kali gemengt ist, so verpufft es beim Erhitzen mit Heftigkeit.

13. Kiesel.

Das Kiesel ist ein dunkelbraunes Pulver, welches im Aeufsern Aehnlichkeit mit dem Bor hat. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt ein Theil davon mit Lebhaftigkeit zu Kieselsäure, und diese schützt das unverbrannte Kiesel gegen die fernere Einwirkung der Luft; die Farbe desselben wird hierbei nur etwas heller. Der unverbrannte Theil des Kiesels ist durch's Erhitzen so verändert worden, dafs er sich selbst bei hoher Temperatur in der Luft oder in Sauerstoffgas nicht mehr oxydirt. Er wird dann nur von einer Mischung von Salpetersäure und von Fluorwasserstoffsäure leicht aufgelöst.

Wird Kiesel mit feuerbeständigem kohlensauren Alkali gemengt und erhitzt, so oxydirt es sich leicht bei einer Temperatur, die noch unter der Glühhitze ist; es bildet sich kieselsaures Alkali, während sich Kohlenoxydgas entwickelt und Kohle ausgeschieden wird. Salpetersaures Kali wirkt nicht wie kohlensaures Alkali; wird das Kiesel hiermit gemengt, so ist zur Oxydation desselben eine Weifsglühhitze nöthig. Leitet man Chlorgas über Kiesel und erhitzt es, so bildet sich flüchtiges Chlorkiesel.

14. Tantal.

Das Tantal ist ein schwarzes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft zu Tantalsäure verbrennt. Von Salpetersäure und Königswasser, so wie von einer Auflösung von reinem Kali wird es nicht angegriffen. Es ist nur in Fluorwasserstoffsäure auflöslich, und von dieser wird es unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst. Beim Schmelzen mit reinen oder kohlensauren feuerbeständigen Alkalien oxydirt es sich.

15. Tellur.

Das Tellur hat metallischen Glanz, die Farbe desselben ist der des Silbers ähnlich; es ist stark blättrig, spröde, leicht schmelzbar, und leitet wie die übrigen Metalle die Electricität, doch schwächer als diese. Durch starke Hitze kann es beim Ausschlufs der Luft verflüchtigt werden; beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich leicht zu Telluroxyd, das sich als weifser Rauch verflüchtigt. Oxydirt man Tellur auf Kohle durch die Flamme des Löthrohrs, so wird diese blau gefärbt. Das specifische Gewicht des Tellurs ist 6,115. — In Salpetersäure und in Königswasser löst sich das Tellur leicht auf, die Auflösung enthält Telluroxyd. In Chlorwasserstoffsäure und in einer Auflösung von Kali ist das Tellur unauflöslich.

16. Arsenik.

Das künstlich dargestellte Arsenik bildet metallisch-glänzende Rinden, und bisweilen krystallinische Massen von stahlgrauer Farbe. Die Krystalle sind nach einer Richtung sehr vollkommen spaltbar, und auf dem frischen Bruche sehr stark metallisch-glänzend. Sie laufen aber an der Luft schnell an, und deshalb ist das Arsenik gewöhnlich schwarz und hat keinen metallischen Glanz. Es ist spröde und läfst sich leicht pulvern. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich gänzlich, ohne vorher zu schmelzen; die Dämpfe haben den bekannten charakteristischen knoblauchartigen Geruch, durch welchen die geringsten Spuren von Arsenik sicher und leicht entdeckt werden können. Wenn es beim Zutritt der atmosphärischen Luft erhitzt wird, verflüchtigt es sich mit einem weifsen Rauche, der aus arsenichter Säure besteht; bei stärkerer Hitze, oder beim Erhitzen in Sauerstoffgas, brennt es mit einer blassen bläulichen Flamme. Das specifische Gewicht des Arseniks ist 5,70.

In Salpetersäure löst es sich beim Erhitzen auf; die Auflösung enthält fast nur arsenichte Säure. Wird das Arsenik in Königswasser aufgelöst, so enthält die Auflösung Arseniksäure. In Chlorwasserstoffsäure ist das Arsenik nicht löslich; einige Arsenikmetalle, wie Arsenikzinn, Arsenikzink, lösen sich aber in Chlorwasserstoffsäure, unter Entwickelung von Arsenikwasserstoffgas, auf.

17. Chrom.

Das Chrom ist selten im metallischen Zustande dargestellt worden; es hat eine weifsgraue Farbe, ist spröde, sehr schwer schmelzbar, und ist im reinen Zustande nicht magnetisch. Es wird an der Luft nicht verändert, selbst wenn es beim Zutritt derselben erhitzt wird. Oft erhält man es als schwarzes Pulver, welches beim Glühen an der Luft sich entzündet und ein braunes Oxyd bildet.

Von Salpetersäure, und selbst von Königswasser wird es fast gar nicht, oder doch nur sehr wenig, angegriffen; von Fluorwasserstoffsäure wird es aber unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst, besonders wenn es damit erhitzt wird. Die Auflösung enthält Chromoxyd.

18. Molybdän.

Das Molybdän hat im geschmolzenen Zustande eine silberweifse Farbe, und läfst sich durch den Hammer etwas platt schlagen, ehe es springt; es ist jedoch bisher wegen seiner sehr schweren Schmelzbarkeit nur selten im geschmolzenen Zustande erhalten worden. Häufiger und leichter bekommt man das Molybdän als graues metallisches Pulver, das beim Drücken Politur annimmt. Es wird durch die Luft nicht verändert, aber beim Glühen an der Luft oxydirt es sich zu Oxyd, und bei länger anhaltender Hitze wird es in blaues Oxyd (S. 263.), und endlich in Molybdänsäure verwandelt. Chlorwasserstoffsäure, verdünnte Schwefelsäure, und selbst Fluorwasserstoffsäure, lösen das Molybdän nicht auf; von concentrirter Schwefelsäure wird es unter Entwickelung von schwefligter Säure in eine braune Masse verwandelt. Salpetersäure und Königswasser lösen das Molybdän leicht auf und verwandeln es in Molybdänsäure, wenn eine hinreichende Menge Säure angewandt worden ist; wird weniger Salpetersäure angewandt, so erhält man nur salpetersaures Molybdänoxyd.

19. Wolfram.

Das Wolfram ist im zusammengeflossenen Zustande stahlgrau, ziemlich glänzend, sehr hart, spröde und sehr schwer; wegen der Strengflüssigkeit dieses Metalles ist es aber bisher nur selten gelungen, es im geschmolzenen Zustande zu erhalten. Leichter erhält man es als eisengraues Pulver, welches durch den Strich einen metallischen Glanz annimmt. Durch die Luft wird es nicht ver-

ändert, aber beim Glühen an derselben oxydirt es sich zu Wolframsäure, besonders im pulverförmigen Zustande, in welchem es beinahe wie Zunder verbrennt. Wie sich das Metall zu Säuren verhält, ist nicht untersucht worden.

20. Vanadin.

Das Vanadin hat in seinem metallischen Zustande leicht Aehnlichkeit mit dem Molybdän. Es ist nicht völlig silberweifs, und von starkem, wenn auch nicht gleichförmigem Glanze. Es ist völlig ungeschmeidig. In der Luft und im Wasser oxydirt es sich nicht, aber beim Aufbewahren wird es allmälig weniger glänzend und erhält einen Stich in's Rothe. Von kochender Schwefelsäure, Chlorwasserstoff- und Fluorwasserstoffsäure wird es nicht aufgelöst, wohl aber von Salpetersäure und von Königswasser; die Auflösung ist schön dunkelblau. Von einer kochend heifsen Auflösung von Kalihydrat wird es nicht aufgelöst. Es zersetzt nicht, wie Kiesel und Zirconium, kohlensaures Alkali in der Glühhitze. Weder aus sauren, noch aus alkalischen Auflösungen läfst sich das Vanadin vermittelst Zinks auf nassem Wege reduciren.

21. Antimon.

Das Antimon hat eine zinnweifse Farbe, welche einen Stich in's Bläuliche hat, starken Glanz und eine starkblättrige Struktur. Es ist spröde und läfst sich leicht pulvern; es schmilzt leicht und ist beim Ausschlufs der Luft wenig, oder nur erst in der Weifsglühhitze flüchtig. An der Luft verändert es sich nicht. Wenn das Antimon beim Zutritt der Luft erhitzt wird, bleibt es längere Zeit, wenn die äufsere Erhitzung aufhört, rothglühend, und stöfst einen dicken weifsen Rauch von Antimonoxyd aus, der sich auf demselben, oft als glänzende Krystalle, absetzt. Erhitzt man ein Stückchen Antimon auf Kohle durch die Flamme des Löthrohrs, so umgiebt sich die

Kugel des Antimons, nachdem sie zu dampfen aufgehört hat, mit einem Netzwerk von krystallisirtem Antimonoxyd. Das Antimon kann beim Zutritt der Luft als Antimonoxyd vollständig verflüchtigt werden. — Das specifische Gewicht des Antimons ist 6,71.

Durch Salpetersäure wird das Antimon leicht oxydirt, aber nicht aufgelöst, da alle Oxydationsstufen des Antimons in Salpetersäure unlöslich sind. Behandelt man das Antimon mit Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke, so verwandelt es sich gröfstentheils fast nur in Antimonoxyd. Von Chlorwasserstoffsäure wird das Antimon selbst beim Erhitzen fast gar nicht angegriffen, obgleich das Schwefelantimon davon aufgelöst wird. Das beste Auflösungsmittel des Antimons ist Königswasser; von diesem wird es beim Erwärmen vollständig aufgelöst, und die Auflösung enthält entweder Antimonoxyd, oder bei längerer Digestion zum Theil auch antimonichte Säure. Enthält das Antimon viel Blei, so krystallisiren aus der Auflösung desselben in Königswasser nach dem Erkalten Flitter von Chlorblei. Uebersättigt man die Auflösung des Antimons in Königswasser mit Ammoniak, so mufs die dadurch entstehende Fällung sich in einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak vollständig auflösen; bleibt ein schwarzes Schwefelmetall ungelöst zurück, so enthielt das Antimon Eisen, Blei oder andere fremde Metalle. Wenn man die Auflösung des Antimons in Königswasser mit Wasser verdünnt, so wird sie milchicht; dies geschieht nicht, wenn man vorher Weinsteinsäure hinzusetzt. Leitet man Chlorgas über Antimon, und erhitzt dies, jedoch nicht stark, so erhält man flüssiges Antimonsuperchlorid.

22. Titan.

Das Titan hat in seinem zusammenhängenden Zustande eine charakteristische kupferrothe Farbe und metallischen Glanz; man erhält es auch als schwarzes, oder

vielmehr dunkel indigblaues Pulver, das nicht metallisch aussieht, aber doch durch den Strich metallisch-glänzend und kupferroth wird. So wie es in den Eisenschlacken gefunden wird, ist das Titan in kleinen Würfeln krystallisirt. Die Krystalle sind sehr hart, spröde, fast unschmelzbar und feuerbeständig; beim Glühen an der Luft oxydiren sie sich nur auf der äufsersten Oberfläche. Von Chlorwasserstoffsäure, von Salpetersäure und von Königswasser werden sie nicht angegriffen; wenn sie aber mit salpetersaurem Kali bei einer starken Hitze geschmolzen werden, so oxydiren sie sich, vorzüglich wenn noch etwas Borax und kohlensaures Natron hinzugesetzt worden ist. — Das auf andere Weise als schwarzes Pulver oder als dünne kupferrothe Blättchen erhaltene Titan wird leicht durch Glühen an der Luft, so wie auch von Salpetersäure und von Königswasser oxydirt und in Titansäure verwandelt.

23. Zinn.

Das Zinn hat eine zinnweifse Farbe, ist weich und geschmeidig. Es läfst sich in dünne Platten bringen, knistert beim Biegen mit einem eigenthümlichen Laute, und riecht beim Reiben, vorzüglich beim Reiben mit schwitzenden Fingern, etwas widerlich. Es schmilzt beinahe so leicht wie Blei. Beim Ausschlufs der Luft ist es nicht flüchtig, oder doch wenigstens erst bei einer aufserordentlich starken Hitze. Durch die Luft wird es bei der gewöhnlichen Temperatur nicht verändert, aber beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich auf der Oberfläche zu weifsgrauem Zinnoxyd. Wird das Zinn sehr wenig erhitzt, so erhält die Farbe desselben oft einen Stich in's Gelbe. — Das specifische Gewicht des Zinns ist 7,285.

Von Salpetersäure wird das Zinn beim Erhitzen leicht oxydirt; das dadurch gebildete Zinnoxyd wird aber von der Salpetersäure nicht aufgelöst. Verdünnte Salpetersäure kann indessen in der Kälte, und bei Vermeidung

jeder Erhitzung, fein zertheiltes Zinn vollständig auflösen; es bildet sich dann nur Zinnoxydul. Königswasser greift das Zinn leicht an, besonders stark das fein zertheilte Zinn. Um indessen eine Auflösung zu erhalten, mufs man jede Erhitzung vermeiden, und das Zinn nach und nach in's Königswasser bringen. Chlorwasserstoffsäure löst das Zinn unter Entwickelung von Wasserstoffgas, besonders in der Wärme und bei Anwendung von nicht zu verdünnter Säure, auf, doch wird das Zinn nicht sehr schnell davon aufgelöst; die Auflösung enthält Zinnchlorür. Concentrirte Schwefelsäure löst das Zinn unter Entwickelung von schweflichter Säure auf. Von verdünnter Schwefelsäure wird das Zinn in der Wärme, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, aufgelöst; die Auflösung enthält Zinnoxydul. Leitet man Chlorgas über erhitztes Zinn, so erhält man flüssiges Zinnchlorid. Durch eine Auflösung von reinem Kali wird das Zinn durch Digestion aufgelöst.

24. Gold.

Das Gold hat eine charakteristische gelbe Farbe, welche durch langes Liegen an der Luft nicht verändert wird. Beim durchscheinenden Lichte haben sehr dünne Goldblättchen eine grüne Farbe. Wenn das Gold als feines Pulver gefällt ist, sieht es braun aus, doch erhält es dann durch Drücken metallischen Glanz und die bekannte gelbe Farbe. Das Gold ist eins der schwersten Metalle; das specifische Gewicht desselben ist 19,2 bis 19,4. Es ist weich und sehr geschmeidig; durch Hämmern kann es härter gemacht werden, doch erlangt es durch Glühen seine Weiche wieder, wie dies bei vielen Metallen der Fall ist. Das Gold schmilzt erst bei ziemlich hoher Temperatur, und zwar schwerer als Silber und selbst als Kupfer; bei den stärksten Wärmegraden, die man hervorbringen kann, wird es nicht verflüchtigt, und beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich nicht.

In

In Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure ist das Gold auch bei sehr feiner Zertheilung unlöslich. Das einzige Auflösungsmittel des Goldes ist Königswasser, welches dasselbe bei feiner Zertheilung schon in der Kälte, im geschmolzenen Zustande bei Erwärmung auflöst. Die Auflösung enthält Goldchlorid; sie färbt die Haut des menschlichen Körpers purpurfarben.

25. Platin.

Das Platin hat eine lichtstahlgraue Farbe; als feines Pulver ist es grau und ohne metallischen Glanz, den es aber sogleich erhält, wenn man das schwammige Platin nur mit einem harten Körper drückt. Das Platin hat von allen Metallen das gröfste specifische Gewicht; dasselbe ist zwischen 21,4 bis 21,7. Es ist härter als Kupfer, und dehnbar, doch weniger als Gold und Silber. Durch die gewöhnliche Hitze unserer Oefen läfst sich das Platin nicht schmelzen; wenn man indessen die Spitze eines Platindrahts durch eine Spirituslampe erhitzt, durch welche ein Strom von Sauerstoffgas geführt wird, so kann diese dadurch zum Schmelzen gebracht werden. Beim Glühen an der Luft oxydirt sich das Platin nicht.

In einfachen Säuren, wie in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure u. s. w., ist das Platin, selbst im fein zertheilten Zustande, ganz unlöslich. Es wird nur vom Königswasser aufgelöst, doch selbst von diesem vorzüglich nur in der Hitze, und schwerer als Gold; die Auflösung enthält Platinchlorid. In Verbindung mit einigen Metallen, wie z. B. mit Silber, kann durch blofse Salpetersäure etwas Platin aufgelöst werden. Durch Schmelzen mit reinen Alkalien oder mit salpetersaurem Kali wird das Platin angegriffen und unvollständig oxydirt.

26. Osmium.

Das Osmium hat im compacten Zustande metallischen Glanz. Gewöhnlich erhält man es nur als poröses Pulver, und dann ist es schwarz, ohne metallischen Glanz, den es jedoch durch Drücken mit einem harten Körper erhält. Es hat ein geringeres specifisches Gewicht als Silber; dasselbe ist ungefähr 10. Durch Erhitzen erleidet es beim Ausschlufs der Luft keine Veränderung, aber beim Zutritt der Luft wird es dadurch sehr leicht zu Osmiumsäure oxydirt, und verbreitet dabei den charakteristischen unangenehmen Geruch dieser Säure. Im fein zertheilten Zustande läfst es sich beim Zutritt der Luft entzünden, und brennt, während es sich dabei im Glühen erhält. Im compacteren Zustande geschieht dies, nach Berzelius, nicht; es hört dann auf sich ferner zu oxydiren, so wie es aus dem Feuer genommen wird. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft oxydirt sich das Osmium nicht; selbst bei einer Temperatur von 100° entwickelt es noch nicht den charakteristischen Geruch der Osmiumsäure.

Salpetersäure löst das Osmium zwar zu Osmiumsäure auf, doch geschieht dies nur langsam; beim Erhitzen werden beide gemeinschaftlich verflüchtigt. Vom Königswasser wird das Osmium leichter aufgelöst, doch wahrscheinlich nur vermöge der gröfsern Concentration der Säure, da durch die Auflösung nur Osmiumsäure und kein Osmiumchlorid gebildet wird. Am leichtesten löst rauchende Salpetersäure das Osmium auf, besonders in der Wärme. Wenn es indessen beim Ausschlufs der Luft einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt worden ist, so löst sich das Osmium nicht mehr in Säuren auf. Um es dann wieder auflöslich zu machen, mufs es mit salpetersaurem Kali zusammengeschmolzen werden, und zwar in einer Porcellanretorte, die mit einer Vorlage versehen ist, aus welcher ein Ableitungsrohr in verdünntes Ammoniak führt.

Die Retorte mufs nach und nach bis zum Weifsglühen erhitzt werden. Ein Theil der sich bildenden Osmiumsäure verflüchtigt sich dann, und wird von dem Ammoniak aufgelöst; ein anderer Theil derselben verbindet sich mit dem Kali und bleibt in der Retorte zurück. Wenn man den Rückstand nun in Wasser auflöst und die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure oder mit Salpetersäure versetzt, so kann man die Osmiumsäure durch Destillation gewinnen. — Wenn Chlorgas über Osmium geleitet wird, so verändert sich dies bei der gewöhnlichen Temperatur nicht; erhitzt man aber das Metall, so wird es theils in grünes Osmiumchlorür, theils in rothes Osmiumchlorid verwandelt. Beide Chlorverbindungen sind flüchtig, doch ist das Chlorid flüchtiger als das Chlorür.

27. Iridium.

Im metallischen Zustande hat das Iridium völlig das Ansehen des Platins; es ist indessen spröde, läfst sich leicht zerstofsen und zu Pulver reiben. Das Iridium ist sehr schwer, doch ist es leichter als Gold; sein specifisches Gewicht ist ungefähr 18,68. Es läfst sich durch die stärkste Hitze nicht schmelzen, und wird nicht einmal an den Ecken abgerundet bei einer Hitze, durch welche Platin geschmolzen werden kann. Im fein zertheilten Zustande oxydirt es sich beim Erhitzen an der Luft, und verwandelt sich in Iridiumoxyd. In einem mehr compacten Zustande oxydirt es sich weniger leicht. Das Oxyd behält den Sauerstoff in der Glühhitze; bei einer noch höheren Temperatur wird es aber ohne Zusatz reducirt. — Bringt man ein Stück metallischen Iridiums in die Flamme einer Weingeistlampe, so überzieht es sich bald mit einer Vegetation von Kohle, ähnlich der auf einem ungeputzten Talglichte.

Das Iridium ist unlöslich in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, verdünnter Schwefelsäure, und selbst im Königswasser. Wenn das Iridium mit einer grofsen Menge

Platin verbunden ist, so löst Königswasser eine geringe Menge Iridium auf. Durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali wird das Iridium zu Sesquioxydul oxydirt, aber nicht aufgelöst. Dasselbe geschieht, wenn es beim Zutritt der Luft mit reinem oder kohlensaurem Alkali stark geglüht wird. Durch Glühen mit salpetersaurem Kali wird das Iridium ebenfalls zu Sesquioxydul oxydirt, doch ist dann der Zutritt der Luft unnöthig. — Vom Chlorgas wird das Iridium in Chlorid verwandelt, wenn es im fein gepulverten Zustande sorgfältig mit Chlorkalium oder Chlornatrium gemengt ist, und bei anfangender Glühhitze einem Strome von Chlorgas ausgesetzt wird.

Das Iridium bildet mit dem Osmium eine natürliche Legirung, in welcher beide Metalle so innig verbunden sind, dafs sich das Osmium darin weder durch Salpetersäure, noch durch Königswasser auflösen läfst; selbst durch Erhitzung in atmosphärischer Luft oder in Sauerstoffgas wird das Osmium in dieser Legirung nicht oxydirt, und kann daher durch den Geruch nicht wahrgenommen werden. Auch durch Erhitzen in Chlorgas wird das Osmium in dieser Verbindung nicht angegriffen. Nur durch Schmelzen mit salpetersaurem Kali wird diese Legirung zersetzt, indem sich dann beide Metalle oxydiren. Nach der Zersetzung können darauf beide Metalle auf die Weise von einander getrennt werden, wie es im zweiten Theile dieses Werkes wird gezeigt werden. — Um zu sehen, ob das erhaltene Iridium ganz frei von Osmium sei, ist zwar der Geruch der Osmiumsäure, der entsteht, wenn das Iridium beim Zutritt der Luft geglüht wird, ein sehr empfindliches Reagens; man hat indessen, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. S. 544.), ein noch empfindlicheres und bequemeres, nämlich die Wirkung der gasförmigen Osmiumsäure auf die Weingeistflamme. Legt man auch nur ein ganz kleines Stückchen reines Osmium auf ein Platinblech nahe an den Rand, und bringt diesen in die Weingeistflamme, so dafs

das Osmium erhitzt wird, ein Theil der Flamme jedoch ungehindert an dem Rande in die Höhe steigt, so wird die Flamme um denselben auf einmal leuchtend, gleich als wenn reines ölbildendes Gas verbrennt. Erhitzt man auf dieselbe Weise Iridium, das Spuren von Osmium enthält, so sieht man deutlich, wie die Flamme auf einen Augenblick leuchtend wird, obgleich nicht so auffallend, wie beim reinen Osmium; es hört das Leuchten auch bald auf, nicht, weil alles Osmium schon fortgegangen ist, sondern weil beide Metalle sich zu einer feuerfesten Verbindung oxydiren, welche keiner höheren Oxydirung fähig ist. Schiebt man nun das Platinblech so weit in die Flamme, dafs die Verbindung in den innern, nicht mehr brennenden Theil derselben gelangt, so wird dieselbe reducirt; das Metall entzündet sich dann wieder am Rande der äufsern Flamme, glüht einen Augenblick und macht die Flamme leuchtend. Darauf kann man es wieder zum Weifsglühen erhitzen, ohne dafs ein Osmiumgeruch entsteht, und ohne dafs es sonst verändert wird. Nach einer neuen Reduction stellt sich dieselbe Erscheinung wieder ein, und sie ist noch ganz deutlich, wenn man beim Erhitzen des reducirten Metalles die Bildung der Osmiumsäure durch den Geruch nicht mehr mit Deutlichkeit wahrnehmen kann.

28. Palladium.

Im compacten Zustande ähnelt das Palladium dem Platin, doch ist sein specifisches Gewicht weit geringer; dasselbe ist 11,3 bis 11,8. Es ist dehnbar und so schwer schmelzbar wie das Platin. Erhitzt man das Palladium beim Zutritt der Luft bis zum anfangenden Glühen, so läuft es blau an; diese Veränderung erstreckt sich aber nur auf die Oberfläche, und das Metall nimmt dadurch nicht wahrnehmbar an Gewicht zu. Wird es noch stärker erhitzt und nachher schnell abgekühlt, so erhält es seinen metallischen Glanz wieder. Wenn ein Stück me-

tallischen Palladiums in die innere Flamme einer Weingeistlampe gebracht wird, so überzieht es sich mit einer ziemlich dicken Lage von einem schwarzen, kohlenartigen Pulver, welches aus Kohlenpalladium besteht. Am auffallendsten zeigt sich diese Erscheinung, wenn fein zertheiltes Palladium in die innere Weingeistflamme gehalten wird; zieht man es darauf schnell heraus, so fängt es an der Luft an stark zu glühen, was oft zwei bis drei Minuten lang dauert, so lange nämlich, bis die Kohle verbrannt ist, worauf Palladium zurückbleibt.

Das Palladium wird durch Erwärmung mit Salpetersäure aufgelöst; obgleich dies nur ziemlich schwer geschieht, so unterscheidet sich doch dadurch das Palladium sehr vom Platin. Die Auflösung enthält Palladiumoxydul, und hat dieselbe Farbe, wie die Auflösung des Platins in Königswasser. Von Chlorwasserstoffsäure und von verdünnter Schwefelsäure wird das Palladium nicht aufgelöst. Königswasser löst es weit leichter als Salpetersäure auf; die Auflösung enthält indessen nur Palladiumchlorür. Durch Schmelzen mit reinem Alkali oder mit salpetersaurem Kali wird das Palladium in Palladiumoxydul verwandelt, doch wird es dadurch weit weniger als das Iridium, Osmium und Rhodium oxydirt. — Wenn man auf verarbeitetem Palladium einige Tropfen einer Auflösung von Jod in Alkohol abdampft, so wird es dadurch schwarz, was beim Platin nicht der Fall ist; hierdurch können beide Metalle leicht und schnell von einander unterschieden werden.

29. Rhodium.

Das Rhodium bildet im metallischen Zustande ein graues Pulver, das durch die stärkste Erhitzung sich nicht zusammenschmelzen läfst, sondern dadurch nur etwas zusammensintert und silberweifs wird. Es hat ein weit geringeres specifisches Gewicht als Platin; dasselbe ist 11.

Durch's Glühen an der Luft wird es oxydirt und in eine Verbindung von Oxyd und Oxydul verwandelt. Durch noch stärkeres Erhitzen wird das oxydirte Metall wieder reducirt.

Das metallische Rhodium ist unlöslich in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, verdünnter Schwefelsäure und selbst im Königswasser. Wenn es indessen mit einigen Metallen legirt ist, wie z. B. mit Platin, so wird es vom Königswasser aufgelöst; doch wenn die Menge des Rhodiums in dieser Legirung bedeutend ist, so bleibt eine grofse Menge Rhodium vom Königswasser ungelöst. In Legirungen mit Gold und Silber wird das Rhodium vom Königswasser nicht gelöst. Durch Zusammenschmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali wird das metallische Rhodium oxydirt und aufgelöst; auch durch Schmelzen mit Phosphorsäure und mit sauren phosphorsauren Salzen kann es aufgelöst werden. Durch Schmelzen mit reinem Alkali oder mit salpetersaurem Kali wird das Rhodium zu Oxyd oxydirt. — Wenn metallisches Rhodium sorgfältig mit Chlorkalium oder Chlornatrium gemengt, und das Gemenge bei anfangender Glühhitze einem Strome von Chlorgas ausgesetzt wird, so verwandelt sich das Rhodium in Chlorid. Wenn metallisches Rhodium für sich allein in der Glühhitze einem Strome von Chlorgas ausgesetzt wird, so verwandelt es sich in eine Verbindung von Chlorid und Chlorür.

30. Quecksilber.

Es zeichnet sich das Quecksilber von allen andern Metallen dadurch aus, dafs es bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft flüssig ist; es ist um so flüssiger, je reiner es ist. Bei einer sehr niedrigen Temperatur, ungefähr bei -40°, erstarrt das Quecksilber, und ist dann geschmeidig und weich. Bei einer Temperatur von $+360^{\circ}$ siedet es und wird gasförmig. — Die Farbe des flüssi-

gen Quecksilbers ist zinnweifs und metallisch. Es ist schwerer als Silber; sein specifisches Gewicht ist 13,5 bis 13,6.

Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft bleibt das Quecksilber unverändert; bei einer anhaltend erhöhten Temperatur, welche indessen nicht höher sein darf, als der Siedepunkt desselben, wird es beim Zutritt der Luft langsam zu Oxyd oxydirt, das indessen bei noch höherer Temperatur wieder zu Metall reducirt wird.

Chlorwasserstoffsäure, selbst wenn sie concentrirt ist, greift das Quecksilber nicht an, wenn dasselbe auch damit erhitzt wird. Salpetersäure löst in der Kälte das Quecksilber nach und nach auf, und verwandelt es in salpetersaures Quecksilberoxydul. Kocht man Salpetersäure mit einem Ueberschufs von Quecksilber, so wird es ebenfalls nur in salpetersaures Quecksilberoxydul verwandelt, das beim Erkalten der Flüssigkeit sich als Krystalle abscheidet. Wenn man hingegen das Quecksilber mit einem Ueberschufs von Salpetersäure kocht, so wird dasselbe aufgelöst und in salpetersaures Quecksilberoxyd verwandelt. Erhitzt man das Quecksilber mit einem Ueberschufs von Königswasser, so löst sich dasselbe vollständig auf; die Auflösung enthält Oxyd und Chlorid. Verdünnte Schwefelsäure greift in der Kälte das Quecksilber fast gar nicht an; wird aber Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, so wird es unter Entwickelung von schweflichtsaurem Gase in festes schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt. Wenn wenig Schwefelsäure angewandt wird, und man das Ganze nicht bis zum Siedepunkt der Säure erhitzt, so erhält man schwefelsaures Oxydul. Leitet man Chlorgas über Quecksilber, und erhitzt dasselbe gelinde, so wird es in Quecksilberchlorid verwandelt.

31. Silber.

Das Silber hat eine silberweifse Farbe; es ist stark metallisch-glänzend, sehr geschmeidig, etwas härter als Gold, aber bei einer niedrigeren Temperatur schmelzbar als dieses. Es wird beim Zutritt der Luft bei keiner Temperatur oxydirt. Sein specifisches Gewicht ist zwischen 10,47 bis 10,54.

Chlorwasserstoffsäure, selbst concentrirte, greift das Silber, wenn es auch damit erhitzt wird, nur auf der Oberfläche an, und verwandelt diese in Chlorsilber; die Menge des entstehenden Chlorsilbers ist indessen immer aufserordentlich gering. Salpetersäure greift das Silber schon in der Kälte an und löst es auf; die Auflösung enthält Silberoxyd. Sehr verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung auf Silber; concentrirte Schwefelsäure verwandelt aber das Silber in der Hitze, unter Entwickelung von schweflichter Säure, in schwefelsaures Silberoxyd. Durch Schmelzen mit salpetersaurem Kali, oder durch Schmelzen mit reinen Alkalien, beim Zutritt der Luft, wird das Silber nicht oxydirt, oder sonst angegriffen. — Wenn Silber mit vielem Golde legirt ist, so dafs letzteres mehr als ein Viertel der Legirung ausmacht, so löst sich das Silber darin nicht vollständig in Salpetersäure auf. Schmilzt man aber eine solche Legirung noch mit so viel Silber zusammen, dafs in derselben das Gold nur den vierten Theil beträgt, so kann das Silber vollständig vom Golde durch Salpetersäure getrennt werden.

32. Kupfer.

Das Kupfer hat eine ausgezeichnete rothe Farbe und starken metallischen Glanz; es ist sehr geschmeidig, hat eine gröfsere Härte als Silber, aber ist leichter als dieses; sein specifisches Gewicht ist zwischen 8,66 und 8,72. Es schmilzt erst bei einer Temperatur, die wenig verschieden von der des schmelzenden Goldes, aber etwas

niedriger ist. In der gewöhnlichen Temperatur wird das Kupfer durch trockene atmosphärische Luft nicht merklich verändert; wenn es aber mit Wasser und Luft zugleich in Berührung ist, so verwandelt es sich langsam in grünes basisch kohlensaures Oxyd. Beim Glühen an der Luft oxydirt sich das Kupfer, und überzieht sich mit einer schwarzen Rinde von Kupferoxyd, welche sich beim Erkalten leicht ablöst.

Das reine metallische Kupfer ist beim völligen Ausschlufs der Luft unlöslich in Chlorwasserstoffsäure, selbst wenn es damit erhitzt wird; beim Zutritt der Luft wird indessen etwas Kupfer von der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Die Auflösung enthält gewöhnlich dann Kupferchlorür. Salpetersäure löst das Kupfer leicht auf; die Auflösung enthält Kupferoxyd. Sehr verdünnte Schwefelsäure greift das Kupfer wenig an; von concentrirter Schwefelsäure wird es aber beim Erhitzen unter Entbindung von schweflichter Säure in schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt. Beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Chlorgas bildet das Kupfer eine Mengung von Kupferchlorid und Kupferchlorür.

33. Uran.

Das Uran ist im metallischen Zustande wenig bekannt. Nach Arfvedson bildet es, wenn es durch Reduction des Uranoxyds vermittelst Wasserstoffgas erhalten worden ist, ein zimmetbraunes, nicht metallisch-glänzendes Pulver; wenn es durch Wasserstoffgas aus Kaliumuranchlorid reducirt wird, kann es als octaëdrische Krystalle erhalten werden. Diese Krystalle haben eine dunkelgraue Farbe und Metallglanz; betrachtet man sie im Sonnenlichte durch ein Vergröfserungsglas, so scheinen sie durchsichtig und dunkelbraun zu sein. — Das Uran ist in Chlorwasserstoffsäure und in Schwefelsäure unlöslich, selbst wenn diese Säuren concentrirt sind. Von

der Salpetersäure hingegen wird es leicht aufgelöst; die Auflösung enthält Uranoxyd.

34. Wismuth.

Die Farbe des metallischen Wismuths ist röthlich silberweifs; durch diesen Stich in's Röthliche unterscheidet sich das Wismuth vom Antimon, mit dem es durch seine starkblättrige Struktur, durch seine Sprödigkeit, und dadurch, dafs es sich pulvern läfst, viel Aehnlichkeit hat. Es schmilzt leichter als Blei, und kann beim Ausschlufs der Luft, wiewohl erst bei einer sehr starken Hitze, verflüchtigt werden. Erhitzt man das Wismuth beim Zutritt der Luft bis zum Schmelzen, so bedeckt es sich mit einer grauen Haut von oxydirtem Wismuth. Erhitzt man es bis zum Weifsglühen an der Luft, so entzündet es sich und brennt mit schwacher bläulichweifser Flamme; es wird dabei Oxyd gebildet. Wenn man ein Stückchen Wismuth auf Kohle durch die Flamme des Löthrohrs erhitzt, so beschlägt die Kohle rings umher mit einem gelben Anfluge von Wismuthoxyd. — Das specifische Gewicht des Wismuths ist 9,83.

Chlorwasserstoffsäure löst das Wismuth beim Erhitzen sehr schwierig und nur in geringer Menge unter Wasserstoffgasentwickelung auf. Von Salpetersäure wird das Wismuth schon bei der gewöhnlichen Temperatur aufgelöst; die Auflösung enthält Wismuthoxyd. Wenn man rauchende Salpetersäure mit gepulvertem Wismuth behandelt, so ist die Einwirkung so heftig, dafs sich dies bis zum Glühen erhitzt. Die Schwefelsäure wirkt auf Wismuth nur in der Hitze, und zwar wenn sie concentrirt ist; sie verwandelt es unter Entwickelung von schwefligter Säure in schwefelsaures Wismuthoxyd. Leitet man Chlorgas über erhitztes Wismuth, so erhält man Wismuthchlorid, welches bei erhöhter Temperatur flüchtig ist.

35. Blei.

Das Blei hat eine graue Farbe und starken metallischen Glanz; es ist durchaus ohne blättrige Struktur, auf Papier schwach abfärbend, sehr weich, und bringt beim Biegen kein Geräusch hervor. Das Blei hat ein gröfseres specifisches Gewicht als das Silber; dasselbe ist 11,445; es schmilzt schon bei einer Temperatur von ungefähr 280°. Beim Zutritt der Luft verdampft es schon in der Rothglühhitze; beim Ausschlufs derselben verflüchtigt es sich erst in der Weifsglühhitze. Bei der gewöhnlichen Temperatur verliert das Blei an der Luft nach längerer Zeit auf der Oberfläche seinen metallischen Glanz; bei Gegenwart von Wasser und Luft verwandelt es sich sehr langsam auf der Oberfläche in weifses kohlensaures Oxyd. Erhitzt man das Blei beim Zutritt der Luft, aber nicht bis zum Schmelzen, so überzieht es sich mit einer schwarzen Haut; erhitzt man es beim Zutritt der Luft bis zum Schmelzen, so wird die Haut gelbbraun.

In Chlorwasserstoffsäure ist das Blei in der Kälte unlöslich, und selbst wenn man es damit erhitzt, wird es nur wenig von derselben angegriffen. In Salpetersäure löst sich das Blei vollkommen auf; die Auflösung enthält Bleioxyd. Schwefelsäure wirkt nur in der Wärme, und zwar wenn sie concentrirt ist, auf das Blei, und verwandelt es in schwefelsaures Bleioxyd. Durch Chlorgas wird das Blei, wenn es darin erhitzt wird, in Chlorblei verwandelt.

36. Cadmium.

Die Farbe des Cadmiums ist der des Zinnes ähnlich; es hat starken metallischen Glanz, ist weich, läfst sich biegen, und bringt dabei ein Geräusch wie das Zinn hervor. Das Cadmium ist leichtflüssig und schmilzt ehe es rothglüht. Es kocht und verflüchtigt sich bei einer Temperatur, welche nicht sehr viel höher ist, als die des ko-

chenden Quecksilbers. Bei der gewöhnlichen Temperatur verändert es sich beim Zutritt der Luft nicht sehr merklich; es verliert nur etwas von seinem metallischen Glanze. Wird es beim Zutritt der Luft erhitzt, so verbrennt es und entwickelt einen braungelben Rauch von Cadmiumoxyd. — Das specifische Gewicht des Cadmiums ist 8,6.

Das Cadmium löst sich in Chlorwasserstoffsäure, wenn diese nicht zu verdünnt ist, unter Wasserstoffgasentwickelung auf, besonders beim Erhitzen. Von Salpetersäure wird es am leichtesten aufgelöst. Verdünnte Schwefelsäure und andere starke Säuren, selbst Essigsäure, lösen das Cadmium unter Wasserstoffgasentwickelung, jedoch langsam, auf. Die Auflösungen des Cadmiums in Säuren enthalten Cadmiumoxyd.

37. Nickel.

Das metallische Nickel hat im geschmolzenen Zustande eine silberweifse, sich etwas in's Graue ziehende Farbe und ist stark metallisch-glänzend. Im fein zertheilten Zustande, in welchem man es durch Reduction des Oxyds vermittelst Wasserstoffgas, oder durch Glühen des oxalsauren Oxyds erhält, ist es grauschwarz. Das Nickel hat eine sehr grofse Härte, ist geschmeidig und sehr strengflüssig. Es zeichnet sich von den meisten Metallen dadurch aus, dafs es magnetisch werden kann und den angenommenen Magnetismus behält. In der gewöhnlichen Temperatur wird es durch die atmosphärische Luft nicht verändert. Beim Glühen an der Luft oxydirt sich das Nickel; das Oxyd kann jedoch durch eine sehr hohe Temperatur ohne Zusatz wieder zu Metall reducirt werden, wenn man es im Kohlenfeuer glüht, weil es dann durch das sich bildende Kohlenoxydgas reducirt wird. — Das specifische Gewicht des Nickels ist 8,3.

Von Chlorwasserstoffsäure wird das Nickel, wenn diese nicht zu verdünnt ist, besonders beim Erhitzen, un-

ter Wasserstoffgasentwickelung aufgelöst, doch löst es sich nur langsam darin auf; die Auflösung enthält Nickelchlorid. Von Salpetersäure wird das Nickel leicht aufgelöst. Verdünnte Schwefelsäure löst es beim Erhitzen unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf, jedoch etwas schwierig. Die Auflösungen des Nickels in Säuren, selbst die in Königswasser, enthalten Oxyd oder Chlorid, und sind durch dasselbe grün gefärbt. Erhitzt man fein zertheiltes metallisches Nickel in einer Atmosphäre von Chlorgas, so findet eine lebhafte Feuererscheinung statt, und es entsteht Nickelchlorid. Dies bildet gelbe krystallinische Schuppen, die sich weich und talkartig anfühlen lassen, und im Anfange in Wasser unlöslich zu sein scheinen; bleiben sie aber längere Zeit der Luft ausgesetzt, so werden sie grün und lösen sich dann in Wasser auf.

38. Kobalt.

Das Kobalt hat im metallischen Zustande eine graue Farbe mit einem Stich in's Röthliche; im fein zertheilten Zustande ist es grauschwarz. Es ist etwas dehnbar, doch wird es durch einen geringen Gehalt an Arsenik oder Kohle spröde. Es ist schwerer schmelzbar als Gold. Von den meisten Metallen unterscheidet es sich dadurch, dafs es vom Magnete angezogen wird, obgleich schwächer als Eisen und Nickel; und auch den Magnetismus behält. An der Luft bleibt das Kobalt bei der gewöhnlichen Temperatur unverändert. Beim Glühen an der Luft oxydirt es sich langsam. — Das specifische Gewicht des Kobalts ist ungefähr 8.

Das Kobalt wird von Chlorwasserstoffsäure langsam aufgelöst, es entwickelt sich dabei Wasserstoffgas; leichter geschieht die Auflösung durch Erwärmen und wenn die Säure concentrirt ist. Salpetersäure löst das Kobalt leicht auf. Von verdünnter Schwefelsäure wird das Kobalt beim Erhitzen unter Entwickelung von Wasserstoffgas, und von concentrirter unter Entwickelung von schwef-

lichter Säure aufgelöst. Die Auflösungen des Kobalts in Säuren, auch die in Königswasser, enthalten Kobaltoxyd oder das demselben entsprechende Chlorid. Sie sind roth; im sehr concentrirten Zustande, vorzüglich wenn sie eine freie Säure enthalten, blau; die blauen Auflösungen werden durch's Verdünnen mit Wasser roth. Leitet man Chlorgas über fein zertheiltes Kobalt und erhitzt dieses, so verwandelt es sich unter Feuererscheinung in blaue Krystallschuppen von Kobaltchlorid.

39. Zink.

Die Farbe des Zinks ist weifs mit einem Stich in's Bläuliche; es hat starken metallischen Glanz und ein blättriges Gefüge. Das Zink läfst sich etwas biegen, und selbst zu Blechen ausdehnen, besonders wenn es sehr rein ist; das gewöhnliche in dem Handel vorkommende unreine Zink läfst sich erst bei einer erhöhten Temperatur, die jedoch den Kochpunkt des Wassers nur etwas übersteigen mufs, biegen und ausdehnen. Bei noch mehr erhöheter Temperatur, so wie auch in der Kälte, ist das Zink spröde. Das Zink schmilzt bei einer Temperatur von + 360°; in der Weifsglühhitze kocht es und kann dann destillirt werden. An der Luft überzieht sich das Zink bei der gewöhnlichen Temperatur mit einer grauen Haut von oxydirtem Zink. Befeuchtet man es beim Zutritt der Luft mit Wasser, so wird es nach einiger Zeit unter Wasserstoffgasentwickelung in graues Oxyd verwandelt. Bei höherer Temperatur und dem Zutritt der Luft brennt das Zink mit stark blendender, bläulichgrünlicher Flamme und entwickelt einen dicken weifsen Rauch von Zinkoxyd. — Das specifische Gewicht des Zinks ist 6,86.

Das Zink löst sich in Chlorwasserstoffsäure schon bei der gewöhnlichen Temperatur unter starker Wasserstoffgasentwickelung leicht auf; auch von Salpetersäure wird es leicht aufgelöst. Von verdünnter Schwefelsäure wird

das Zink schon in der Kälte leicht und unter Wasserstoffgasentwickelung aufgelöst. Dasselbe geschieht von fast allen in Wasser löslichen Säuren, wenn sie nicht zu sehr verdünnt sind. Selbst Auflösungen von reinem Kali und Ammoniak lösen metallisches Zink langsam und unter Wasserstoffgasentwickelung auf. Alle diese Auflösungen enthalten Zinkoxyd, oder das demselben entsprechende Chlorid. Das gewöhnliche im Handel vorkommende unreine Zink wird von allen Auflösungsmitteln leichter als das reine, destillirte aufgelöst. In einer Atmosphäre von Chlorgas verwandelt sich das Zink beim Erhitzen in Zinkchlorid, das bei einer ziemlich hohen Temperatur flüchtig ist.

40. Eisen.

Das Eisen ist im metallischen Zustande hellgrau; im ganz reinen Zustande ist seine Farbe beinahe weifs. Mit Kohle verbunden (Roheisen, Gufseisen), ist die Farbe bald dunkler, bald heller; mit wenig Kohle verbunden (Stahl), ist die Farbe heller, als die des gewöhnlichen, fast reinen Eisens (Stabeisen), das nur eine höchst geringe Menge von Kohle enthält. Das Eisen hat starken Metallglanz; es ist hart und geschmeidig. Der Stahl ist noch härter als Eisen, vorzüglich wenn er erhitzt und darauf rasch abgekühlt worden ist. Das Gufseisen ist hart und spröde, besonders wenn es weifs von Farbe ist; das graue Gufseisen ist weniger spröde. Alle Arten des Eisens werden vom Magnete angezogen, doch behält eigentlich nur der Stahl den Magnetismus lange. Hierdurch unterscheidet sich das Eisen von allen anderen Metallen, aufser vom Nickel und Kobalt. Das Eisen läfst sich sehr schwer schmelzen; der Stahl ist leichter schmelzbar als das Stabeisen, und das Gufseisen leichter schmelzbar als der Stahl. Bei der gewöhnlichen Temperatur verändert sich das Eisen an der Luft nicht, wenn diese trocken ist; in feuchter Luft werden indessen alle Eisen-

ar-

arten mit Eisenoxydhydrat (Rost) überzogen. Beim Glühen an der Luft wird das Eisen ebenfalls oxydirt, indem es sich dabei mit einer Schicht, die aus Verbindungen von Oxydul und Oxyd besteht, bedeckt. Erhitzt man das Eisen beim Zutritt der Luft oder in Sauerstoffgas bis zum Weifsglühen, so verbrennt es unter Funkensprühen; das verbrannte Eisen ist dann geschmolzen und besteht ebenfalls aus Oxydul und Oxyd. — Das specifische Gewicht des Stabeisens ist 7,7.

In Chlorwasserstoffsäure löst sich das Eisen unter Wasserstoffgasentwickelung leicht auf; die Auflösung enthält Eisenchlorür. Kohlehaltige Eisenarten entwickeln bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure ein widrig riechendes Wasserstoffgas; auch bleibt nach der Auflösung eines solchen Eisens ein brauner, kohliger Rückstand. Salpetersäure löst alle Eisenarten leicht auf. Löst man Eisen in kalter und verdünnter Salpetersäure auf, so enthält die Auflösung Eisenoxydul; wird es hingegen in erwärmter Säure aufgelöst, so enthält die Auflösung nur Oxyd. Bei der Auflösung der kohlehaltigen Eisenarten in Salpetersäure bleibt eine braune, weiche Substanz ungelöst zurück; auch entwickelt sich dann während der Auflösung, aufser Stickstoffoxyd, noch Kohlensäuregas. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt beim Erhitzen das Eisen unter Entwickelung von schweflichter Säure in schwefelsaures Eisenoxyd. In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Eisen unter Wasserstoffgasentwickelung leicht auf; die Auflösung enthält Eisenoxydul. Bei der Auflösung kohlehaltiger Eisenarten in verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich ein stinkendes Wasserstoffgas, und es bleibt ein schwarzer Rückstand. Aehnlich der verdünnten Schwefelsäure verhalten sich fast alle übrige in Wasser lösliche Säuren. Der Rückstand, den die kohlehaltigen Eisenarten bei der Auflösung in Säuren hinterlassen, enthält oft Kieselsäure. Leitet man Chlorgas über erhitztes Eisen, so wird dies bei hinreichender Menge

des Chlors in Eisenchlorid verwandelt, welches sich sublimiren läfst.

41. Mangan.

Das Mangan hat im metallischen Zustande eine weifsgraue Farbe und keinen starken metallischen Glanz. Es ist spröde, läfst sich pulvern, und hat eine geringere Härte als das Gufseisen. Es ist sehr schwer schmelzbar. Das specifische Gewicht des Mangans ist ungefähr 8. Schon bei der gewöhnlichen Temperatur oxydirt es sich an der Luft und zerfällt zu einem schwarzen Pulver; im Wasser oxydirt es sich unter Wasserstoffgasentwickelung. Von den wäfsrigen Säuren wird das Mangan schnell und unter Wasserstoffgasentwickelung aufgelöst; die Auflösung enthält Oxydul, oder, wenn Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung angewandt wurde, Chlorür. Nur die Salpetersäure löst das Mangan nicht unter Entwickelung von Wasserstoffgas, sondern unter Stickstoffoxydgasentwickelung auf; die Auflösung enthält Oxydul.

42. Zirconium.

Das Zirconium ist bis jetzt allein von Berzelius dargestellt; es bildet ein schwarzes Pulver, das unter dem Polirstahl einen dunkeln eisengrauen Glanz annimmt. Im luftleeren Raum oder in Wasserstoffgas wird es durch Erhitzen nicht verändert, auch kann es nicht geschmolzen werden. Erhitzt man es beim Zutritt der Luft, so entzündet es sich noch weit unter der Glühhitze und verbrennt unter starker Lichtentwickelung zu weifser Zirconerde. Im ungeglühten Zustande vertheilt sich das Zirconium so im Wasser, dafs es mit demselben durch's Filtrum geht; ein Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure, oder Auflösungen von Salzen, bewirken, dafs das Zirconium aus dem Wasser sich besser absetzt und sich filtriren läfst.

Von Chlorwasserstoffsäure und concentrirter Schwe-

felsäure wird das Zirconium bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, und beim Erhitzen löst es sich nur höchst unbedeutend unter Entwickelung von etwas Wasserstoffgas darin auf. Auch Salpetersäure und selbst Königswasser lösen nicht mehr als die angeführten Säuren davon auf. Fluorwasserstoffsäure hingegen löst das Zirconium ohne Wärme und unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; ein Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure löst es besonders mit grofser Heftigkeit auf. Auflösungen von reinen Alkalien sind ohne Wirkung auf Zirconium, selbst wenn sie damit gekocht werden. Mengt man Zirconium mit kohlensaurem Kali und erhitzt das Gemenge, so verbrennt das Zirconium auf Kosten der Kohlensäure mit schwacher Feuererscheinung. Wird es mit reinen Alkalien geschmolzen, so oxydirt es sich auf Kosten des Wassers derselben. Wenn es mit salpetersaurem Kali oder mit chlorsaurem Kali geschmolzen wird, so verbrennt es erst bei anfangender Glühhitze.

43. Cerium.

Das Cerium ist, nach Mosander, ein chocoladenbraunes Pulver, das schon durch die Feuchtigkeit der Luft oxydirt wird, und deshalb beständig nach Wasserstoffgas riecht. Es entwickelt in Wasser Wasserstoffgas und oxydirt sich; je mehr aber davon oxydirt wird, um so langsamer geschieht die Wasserzersetzung. Bei einer Temperatur von $+90^{\circ}$ oxydirt es sich im Wasser mit derselben Heftigkeit, als wenn eine Säure zugesetzt worden wäre. Durch Reiben bekommt es einen schwachen stahlgrauen Glanz. An der Luft entzündet es sich bei einer Temperatur, die noch nicht die Glühhitze erreicht, und verbrennt mit Lebhaftigkeit zu Oxyd. Es detonirt sowohl mit chlorsaurem, als auch mit salpetersaurem Kali.

44. Yttrium.

Das Yttrium hat, nach Wöhler, folgende Eigenschaften. Es bildet metallisch-glänzende Schuppen, die ausgewaschen ein eisenschwarzes schimmerndes Pulver geben. Es oxydirt sich weder in der Luft noch im Wasser. Erhitzt man es beim Zutritt der Luft, so entzündet es sich in der Glühhitze und verbrennt zu weifser Ytererde. Geschieht die Verbrennung desselben in Sauerstoffgas, so ist sie sehr glänzend. In verdünnten Säuren löst sich das Yttrium unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; von einer Auflösung von Kali wird es nur schwierig, und von Ammoniak gar nicht aufgelöst.

45. Thorium.

Das Thorium ist, nach Berzelius, ein schweres Metallpulver von dunkel bleigrauer Farbe. Es läfst sich zusammendrücken, und wird, wenn man es mit einem polirten Agat drückt, eisengrau und metallisch-glänzend. Wenn man es gelinde erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit einem ganz ungewöhnlichen Glanze. Die starke Lichtentwickelung hierbei bewirkt, dafs die brennende Masse wie eine einzige, ungewöhnlich leuchtende Flamme aussieht. Kleine Körner, welche man in die Flamme einer Weingeistlampe fallen läfst, brennen mit einem weifsen Feuerschein, und scheinen im Augenblick der Verbrennung ein vielfach gröfseres Volumen anzunehmen. Die nach der Verbrennung zurückbleibende Thorerde ist schneeweifs, ohne die geringsten Anzeigen von einer erlittenen Schmelzung oder eines Zusammenhanges der Theile.

Vom Wasser wird das Thorium nicht oxydirt, weder vom kalten noch vom warmen. Von verdünnter Schwefelsäure wird es äufserst langsam, aber endlich doch vollständig unter Wasserstoffgasentwickelung aufgelöst. Salpetersäure wirkt fast noch weniger als die

Schwefelsäure auf das Thorium. Chlorwasserstoffsäure löst es aber leicht, und mit Hülfe der Wärme schnell unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Von Fluorwasserstoffsäure wird es eben so unbedeutend wie von Schwefelsäure angegriffen. Alkalien wirken auf nassem Wege nicht auf das Thorium.

46. Beryllium.

Das Beryllium erhält man, nach Wöhler, als ein dunkelgraues Pulver, das sich weder bei gewöhnlicher Temperatur in der Luft, noch in kaltem, oder auch kochendem Wasser oxydirt. Wird es aber beim Zutritt der Luft bis zum Glühen erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit grofser Lebhaftigkeit; im Sauerstoffgase geschieht die Verbrennung mit aufserordentlichem Glanz. Von erwärmter concentrirter Schwefelsäure wird das Beryllium unter Entwickelung von schweflichter Säure aufgelöst; in verdünnten Säuren, so wie auch in einer Auflösung von Kali, löst es sich unter Wasserstoffgasentwickelung auf. Von Salpetersäure wird es unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas aufgelöst, und in Ammoniak löst es sich gar nicht auf.

47. Aluminium.

Das Aluminium ähnelt, nach Wöhler, dem pulverförmigen Platin, und nimmt unter dem Polirstahle leicht einen vollkommenen, zinnweifsen Metallglanz an. Bei einer Hitze, wobei Gufseisen in Flufs kommt, schmilzt es nicht, und backt nicht einmal zusammen. Erhitzt man es beim Zutritt der Luft bis zum Glühen, so entzündet es sich und verbrennt mit starkem Glanz zu weifser und harter Thonerde. Im Sauerstoffgase verbrennt das Aluminium mit einem Glanze, der kaum von den Augen ertragen werden kann. Vom Wasser wird das Aluminium in der gewöhnlichen Temperatur nicht oxydirt; in der Siedhitze oxydirt es sich darin langsam und unter schwa-

cher Wasserstoffgasentwickelung. Bei der gewöhnlichen Temperatur widersteht es der Einwirkung der concentrirten Salpetersäure und Schwefelsäure; erwärmt man es aber nur etwas damit, so löst es sich mit Heftigkeit auf. Von verdünnten Säuren wird das Aluminium schnell und unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst; eben so verhält es sich gegen Auflösungen von feuerbeständigen Alkalien, selbst wenn diese ziemlich verdünnt sind. Auch vom Ammoniak wird das Aluminium, unter Wasserstoffgasentwickelung, aufgelöst. Das Ammoniak enthält dann ziemlich viel Thonerde aufgelöst, die unter andern Umständen nicht in demselben auflöslich ist.

48. Magnesium.

Das Magnesium ist, nach Bassy, silberweifs, sehr glänzend, hart und dehnbar, so dafs es sich unter dem Hammer ausplatten läfst. Es schmilzt, nach Liebig, bei einer Temperatur, die den Schmelzpunkt des Silbers nicht übersteigt. Bei der gewöhnlichen Temperatur verändert es sich nicht an der Luft, wenn diese trocken ist; in feuchter Luft verliert es seinen Metallglanz. Durch reines Wasser wird das Magnesium nicht oxydirt. Das Magnesium verbrennt in der atmosphärischen Luft oder in Sauerstoffgas, bei einer Temperatur, bei welcher Glas weich wird, mit dem lebhaftesten Glanze, und verwandelt sich in Talkerde. Von verdünnten Säuren wird das Magnesium in der Kälte unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst. Von Salpetersäure wird es unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas, und von concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von schweflichter Säure aufgelöst. Die Auflösungen in Säuren enthalten Talkerde.

49. Calcium.

Das Calcium ist silberweifs und fest. Es oxydirt sich schnell an der Luft; bei gewöhnlicher Temperatur

geschieht dies ohne Feuererscheinung, doch zeigt sich diese, wenn man es an der Luft erhitzt. Es wird schon durch Wasser unter Entwickelung von Wasserstoffgas oxydirt und zu Kalkwasser aufgelöst.

50. Strontium.

Das Strontium ist nur von Davy dargestellt worden; es ist dem Baryum in seinem äufsern Ansehn und in seinen Eigenschaften ähnlich.

51. Baryum.

Das Baryum ist dem Silber ähnlich; es ist schwerer als concentrirte Schwefelsäure, dehnbar, und schmilzt noch vor dem Glühen. An der Luft oxydirt sich das Baryum und überzieht sich mit einer weifsen Rinde. Erhitzt man es beim Zutritt der Luft, so verbrennt es mit dunkelrothem Lichte; durch Wasser und durch Säuren wird es unter heftiger Entwickelung von Wasserstoffgas oxydirt.

52. Lithium.

Das Lithium ist im metallischen Zustande sehr wenig bekannt; es soll Aehnlichkeit mit dem Natrium haben.

53. Natrium.

Das Natrium hat eine silberweifse Farbe und starken metallischen Glanz. Bei einer Temperatur unter dem Frostpunkte des Wassers ist es zerreiblich, und bei einer Temperatur, die etwas über demselben ist, wird es dehnbar. Bei gewöhnlicher Temperatur hat es Wachsconsistenz, und schon mehrere Grade unter dem Siedpunkte des Wassers wird es flüssig; in der Rothglühhitze ist es flüchtig. Das Natrium ist leichter als Wasser. Es oxydirt sich an der Luft, selbst wenn diese ganz trocken ist, und überzieht sich mit einer Rinde von Natron. Diese Oxydation geschieht indessen in trockner

Luft nur langsam; durch Wärme wird sie vermehrt, doch entzündet sich das Metall erst, wenn es bis nahe zum Glühen erhitzt wird. Durch reines Wasser wird das Natrium unter heftiger Wasserstoffgasentwickelung, aber ohne Feuererscheinung, oxydirt. Löst man indessen etwas Gummi im Wasser auf, so werden die darauf geworfenen Natriumstückchen länger an einem Punkte festgehalten, wodurch dann die Hitze so grofs wird, dafs die Stückchen sich entzünden und auf der Oberfläche der Flüssigkeit umherkreisen; die Farbe der Flamme, mit der das Natrium verbrennt, ist gelb. Auch wenn man Natrium mit sehr wenigem Wasser befeuchtet, so entzündet es sich. Wirft man es auf Quecksilber, so wird es, selbst bei trockner Luft, unter einer mit Licht und Wärme begleiteten Explosion vom Quecksilber abgeschleudert.

54. Kalium.

Das Kalium hat im äufsern Ansehn Aehnlichkeit mit dem Quecksilber; es hat beinahe dieselbe Farbe und denselben Glanz wie dieses, doch ist es bei gewöhnlicher Temperatur nicht ganz so flüssig wie das Quecksilber, sondern nur halbflüssig. Bei $+50^{\circ}$ bis 60° ist es vollkommen flüssig, beim Frostpunkte des Wassers fest und spröde. In der Rothglühhitze ist es flüchtig und destillirbar, doch ist es etwas schwerer flüchtig als Natrium. Es hat ein geringeres specifisches Gewicht als Wasser und Natrium. Beim Zutritt der Luft oxydirt sich das Kalium bei der gewöhnlichen Temperatur allmählig und ohne Feuererscheinung, jedoch schneller als Natrium; wird es aber beim Zutritt der Luft erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit grofser Heftigkeit. Durch Wasser wird das Kalium unter Wasserstoffgasentwickelung heftiger als Natrium oxydirt; wird es auf die Oberfläche des Wassers geworfen, so kreist es auf derselben lange umher, und das sich entwickelnde Wasserstoffgas brennt dabei mit rother oder violetter Flamme, und nicht mit

gelber, wie manchmal das Natrium. Selbst auf Eis entzündet sich das Kalium. Wirft man es auf Quecksilber, so amalgamirt es sich ruhig mit demselben, wenn der Versuch in trockener Luft geschieht, wodurch es sich vom Natrium unterscheidet. Nur in freier Luft geräth es durch die Feuchtigkeit derselben auf dem Quecksilber, wegen der stattfindenden Wasserstoffgasentwickelung, in eine drehende Bewegung.

Zweite Abtheilung.

Anleitung zu qualitativen Untersuchungen.

Wenn bei einer qualitativen chemischen Untersuchung alle Bestandtheile in einer Substanz bestimmt werden sollen, so kann man zwar häufig schon durch einige, ohne Ordnung angestellte Versuche schnell den einen oder den andern Bestandtheil entdecken, allein es ist fast immer zweckmäfsiger, dabei einen systematischen Gang zu befolgen. Es ist bei qualitativen Analysen sehr leicht möglich, wenn man aus Bequemlichkeit die umständlichere Untersuchung unterläfst, grofse Mifsgriffe zu begehen und mehrere Stoffe in der zu untersuchenden Verbindung ganz zu übersehen.

Vor der Beschreibung dieser Anleitung, die Bestandtheile von zusammengesetzten Verbindungen aufzufinden, ist es nöthig von den Reagentien, die dazu erfordert werden, von der Art, dieselben anzuwenden, so wie von den nöthigen Apparaten, zu reden.

I. *Von den Reagentien.*

Die Zahl der Reagentien, welche bei qualitativen Untersuchungen von Verbindungen, die nur häufiger vorkommende Bestandtheile enthalten, angewandt werden, ist nicht grofs. Es sind hauptsächlich folgende:

1) Chlorwasserstoffsäure. Von allen Säuren, die bei chemischen Untersuchungen angewandt werden, ist diese die unentbehrlichste. Sie dient nicht allein zur Entdeckung von Silberoxyd (S. 111.), Quecksilberoxydul (S. 115.), und auch von Bleioxyd (S. 86.), sondern vorzüglich zur Auflösung der meisten Substanzen, welche im Wasser unlöslich sind. Auch bedient man sich vorzugsweise der Chlorwasserstoffsäure, wenn eine neutrale oder alkalische Auflösung sauer gemacht werden soll, und nur in wenigen Fällen ist es besser, hierzu eine andere Säure zu nehmen. Aufserdem wird sie noch zur Entdeckung der Kohlensäure angewandt (S. 316.); auch ist sie anderen flüchtigen Säuren vorzuziehen, wenn man Spuren von freiem Ammoniak in Auflösungen auffinden will (S. 18.).

Gewöhnlich wendet man die Chlorwasserstoffsäure im mäfsig verdünnten Zustande an, und nur in wenigen Fällen ist eine stärkere rauchende Säure erforderlich. Die Chlorwasserstoffsäure mufs, wenn sie zu analytischen Untersuchungen angewandt werden soll, rein sein. Die gewöhnlichste Verunreinigung der Säure ist die durch Schwefelsäure. Man findet die Gegenwart derselben, wenn man die Chlorwasserstoffsäure, nachdem sie mit Wasser verdünnt worden ist, mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, wodurch ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entsteht, der bei den geringsten Spuren von Schwefelsäure sich erst nach einiger Zeit zeigt. Ist die Chlorwasserstoffsäure gelb oder gelblich, so ist sie meistentheils durch organische Substanzen, bisweilen

auch durch Eisenchlorid verunreinigt. Letzteres findet man, wenn man die Säure mit Ammoniak übersättigt, wodurch, wenn auch nicht sogleich, doch nach einiger Zeit, Flocken von Eisenoxyd gefällt werden; man kann indessen die Gegenwart des Eisens sicherer noch finden, wenn man nach der Uebersättigung mit Ammoniak Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzufügt, wodurch schwarzes Schwefeleisen gebildet wird, von welchem kleine Mengen besser bemerkt werden können, als kleine Mengen von Eisenoxyd. Die Verunreinigung durch organische Stoffe zeigt sich durch die Färbung der Chlorwasserstoffsäure, und auch dadurch, dafs einige Tropfen der Säure, auf einem Uhrglase verdampft, einen kohligen Rückstand hinterlassen. Die Verunreinigung der Chlorwasserstoffsäure durch freies Chlor bemerkt man theils durch den Geruch, theils auch dadurch, dafs einige Tropfen, auf Platinblech verdampft, einen Rückstand hinterlassen; ist die Menge des freien Chlors bedeutend, so kann die Chlorwasserstoffsäure Blattgold auflösen. Enthält die Säure schweflichte Säure, so findet man die Gegenwart derselben theils durch den Geruch, theils auch durch Schwefelwasserstoffwasser (S. 186.). Verunreinigungen durch feuerbeständige Bestandtheile, wie z. B. durch Chlornatrium, findet man durch Abdampfen kleiner Mengen der Säure auf einem Uhrglase oder auf Platinblech. Manchmal, wiewohl äufserst selten, kann die Chlorwasserstoffsäure durch selenichte Säure verunreinigt sein; die Gegenwart derselben findet man durch ein schwefllichtsaures Salz (S. 197.).

2) Salpetersäure. Diese Säure gebraucht man in einigen Fällen, um Substanzen, die im Wasser unlöslich sind, darin aufzulösen, und zwar wenn die Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure vermieden werden mufs. Bisweilen nimmt man auch Salpetersäure statt der Chlorwasserstoffsäure, um neutrale oder alkalische Auflösungen sauer zu machen, doch ist dies nur selten nöthig.

Vorzüglich aber wird die Salpetersäure gebraucht, um Metall und Metalllegirungen aufzulösen, weil die meisten Metalle sich oft nur in dieser Säure auflösen lassen. Ferner dient sie dazu, um Schwefelmetalle zu oxydiren (S. 362.), und um in Auflösungen eine niedrigere Oxydationsstufe in eine höhere zu verwandeln, wie z. B. Eisenoxydul in Eisenoxyd. Gewöhnlich wird eine reine Salpetersäure von der Stärke des sogenannten Scheidewassers angewandt; nur in einigen Fällen, besonders zur Oxydation der Schwefelmetalle, gebraucht man die salpetrichte Säure enthaltende rauchende Salpetersäure. — Statt der Salpetersäure bedient man sich häufiger einer Mengung von ungefähr einem Theile Salpetersäure und zwei Theilen Chlorwasserstoffsäure (Königswasser). In diesem Falle ist es natürlich nicht nöthig, Salpetersäure anzuwenden, die frei von Chlorwasserstoffsäure ist, doch mufs sie frei von Schwefelsäure sein.

Die gewöhnliche Verunreinigung der Salpetersäure ist die durch Chlorwasserstoffsäure. Man findet die Gegenwart derselben, wenn man die Salpetersäure mit etwas Wasser verdünnt und mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, durch die sich bildende Trübung von Chlorsilber. Die Gegenwart der Schwefelsäure in der Salpetersäure findet man durch den sich bildenden Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde, wenn man die Säure mit Wasser verdünnt, und zu derselben eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde oder von Chlorbaryum setzt. Feuerbeständige Bestandtheile findet man in der Salpetersäure, wenn man eine kleine Menge derselben auf einem Uhrglase abdampft.

3) Schwefelsäure. Die concentrirte Säure wird gebraucht, wenn man eine Substanz auf Boraxsäure (S. 236.) und auf flüchtige Säuren untersuchen will; sie dient zur Entdeckung der Chlorsäure (S. 210.) und der Bromsäure (S. 215.) in den Salzen derselben, zur Entdeckung des Chlors (S. 331.), des Broms (S. 336.), des Jods (S. 341.) und

und des Fluors (S. 344.) in den Verbindungen derselben mit Metallen. — Die mit ungefähr 6 bis 8 Theilen Wasser verdünnte Säure dient zur Erkennung und Fällung der Baryterde (S. 22.), der Strontianerde (S. 27.), des Bleioxyds (S. 86.), und oft auch zur Entdeckung der Kalkerde (S. 31.). Statt der verdünnten Schwefelsäure bedient man sich in einigen Fällen mit Vortheil einer Auflösung von schwefelsaurem Kali, wie es S. 31. gezeigt worden ist.

Zu analytischen Versuchen bedient man sich in den meisten Fällen der destillirten Schwefelsäure. Einige Tropfen derselben in einem kleinen Platintiegel verflüchtigt, müssen keinen Rückstand hinterlassen. — Die im Handel vorkommende Schwefelsäure enthält kleine Mengen von schwefelsaurem Bleioxyd; vermischt man sie daher mit Schwefelwasserstoffwasser, so wird dieses gebräunt. Sie enthält bisweilen schwefelsaures Kali, das nach dem Verdampfen der Schwefelsäure in einem Platintiegel zurückbleibt; in einigen Fällen auch Selensäure, wodurch sie die Eigenschaft erhalten kann, Gold, und wenn sie mit Chlorwasserstoffsäure gemengt wird, auch Platin anzugreifen. Den Selensäuregehalt in der Schwefelsäure findet man, wenn man sie mit etwas Wasser verdünnt, mit Chlorwasserstoffsäure kocht, und dann mit der Auflösung eines schweflichtsauren Salzes digerirt (S. 196.). Sollte die Schwefelsäure arsenichte Säure enthalten, so entdeckt man dieselbe nach Verdünnung mit Wasser durch Schwefelwasserstoffgas (S. 296.). Enthält eine Schwefelsäure Salpetersäure, so findet man diese durch Eisenvitriol, oder nach einiger Verdünnung mit Wasser durch Kupferfeile (S. 200.).

4) Ammoniak. Man gebraucht es besonders zur Sättigung saurer Flüssigkeiten, zu welchem Zwecke es den Lösungen feuerbeständiger Alkalien vorzuziehen ist. Auch dient es dazu, um die Auflösungen der Salze der Alkalien, der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde im

Wasser, von den Auflösungen der Salze der Talkerde, Thonerde und der andern Erden zu unterscheiden, da jene durch Ammoniak nicht gefällt werden, während diese sich dadurch fällen lassen. Ferner bedient man sich des Ammoniaks zur Entdeckung des Kupferoxyds (S. 100.), des Nickeloxyds (S. 72.), so wie zur Auflösung des Chlorsilbers (S. 112.) und Unterscheidung desselben vom Quecksilberchlorür und Bleichlorid. Das Ammoniak gehört, wie die Chlorwasserstoffsäure, zu den unentbehrlichsten Reagentien.

Das Ammoniak mufs wasserhell und nicht bräunlich gefärbt sein, in welchem Falle es organische Substanzen enthält. Es mufs nicht nur beim Abdampfen in einem Platinlöffel, oder in einem kleinen Platintiegel, keinen Rückstand hinterlassen, sondern auch nach der Sättigung mit reiner Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen der gesättigten Flüssigkeit ein Salz geben, welches sich vollständig verflüchtigt und nicht vor der gänzlichen Verflüchtigung einen kohligen Rückstand zeigt. Gewöhnlich indessen giebt selbst das reinste Ammoniak, auf diese Weise behandelt, einen sehr geringen kohligen Rückstand; ist derselbe aber auch nur einigermafsen bedeutend, so ist ein solches Ammoniak zu analytischen Untersuchungen nicht zu gebrauchen. — Das Ammoniak enthält oft Chlorwasserstoff-Ammoniak; übersättigt man ein solches mit reiner Salpetersäure, so entsteht dann in der Auflösung eine Fällung von Chlorsilber, wenn eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzugefügt wird. Entsteht nach der Uebersättigung des Ammoniaks durch Salpetersäure oder durch Chlorwasserstoffsäure, durch eine Auflösung von Chlorbaryum und Zusatz einer hinreichenden Menge von Wasser, ein weifser Niederschlag, so enthält das Ammoniak Schwefelsäure. Enthält das Ammoniak Kohlensäure, so entsteht in ihm durch reines Kalkwasser eine Trübung von kohlensaurer Kalkerde. Das Ammoniak kann bisweilen Chlorcalcium enthalten;

in diesem Falle hinterläfst es nach dem Abdampfen einen Rückstand, und wird durch eine Auflösung von Oxalsäure getrübt. Enthält das Ammoniak Spuren von Zinnoxyd aufgelöst, so bleiben diese beim Abdampfen einer gröfseren Menge des Ammoniaks zurück; man mufs diesen Rückstand, mit Soda gemengt, auf Kohle durch die innere Flamme des Löthrohrs reduciren, um sich mit Sicherheit von der Gegenwart des Zinns zu überzeugen (S. 156.).

5) Reines Kali im aufgelösten Zustande. Die Auflösung des reinen Kali's gebraucht man, um das Ammoniak in seinen Verbindungen zu entdecken (S. 20.). Auch bedient man sich desselben, um die Auflösungen der Thonerde (S. 40.), des Zinkoxyds (S. 64.), des Bleioxyds (S. 84.) und einiger anderer Erden und Metalloxyde von den Auflösungen anderer Basen, die durch Kali gefällt, aber durch einen Ueberschufs desselben nicht wieder aufgelöst werden, zu trennen und zu unterscheiden. Das feste Kali wird ferner zur Absorption einiger Gasarten, wie z. B. des Kohlensäuregases, Chlorgases, Schwefelwasserstoffgases u. s. w., angewandt.

Die Auflösung des Kali's kann Chlorkalium, schwefelsaures, und bisweilen auch salpetersaures Kali enthalten. Wird die Auflösung mit reiner Salpetersäure übersättigt, so bringt in erstem Falle eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine Trübung von Chlorsilber hervor, im zweiten Falle entsteht nach gehöriger Verdünnung mit Wasser in der übersättigten Auflösung eine Trübung durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Selten wird man indessen ein Kali finden, welches ganz frei von jeder Spur von Chlorkalium sei. Die Gegenwart des salpetersauren Kali's findet man durch die Methoden, welche S. 199. erörtert worden sind. Häufig enthält die Auflösung des Kali's Kieselsäure und Thonerde. Um diese zu finden, übersättigt man die Auflösung des Kali's mit Chlorwasserstoffsäure, dampft die Flüssigkeit bis zur

Trocknifs ab, läfst die trockne Masse, mit Chlorwasserstoffsäure angefeuchtet, einige Zeit hindurch stehen, und übergiefst sie dann mit Wasser. War Kieselsäure vorhanden, so bleibt diese ungelöst zurück; löst sich die trockene, mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtete Masse vollständig im Wasser auf, so ist das Kali rein von Kieselsäure. Setzt man darauf zu der sauren Flüssigkeit eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak im Ueberschufs, so wird hierdurch die Thonerde gefällt, wenn sie im Kali vorhanden war. — Die Auflösung des Kali's enthält gewöhnlich etwas kohlensaures Kali, dessen Gegenwart im Kali in fast allen Fällen nicht schadet, wenn es nicht in zu grofser Menge vorhanden ist, was sich durch ein zu starkes Brausen bei Uebersättigung mit einer Säure zeigt. Sollte das Kali Spuren von Kalkerde enthalten, so zeigen sich diese durch eine geringe Fällung von oxalsaurer Kalkerde, wenn man zu der Kaliauflösung etwas Wasser und eine Auflösung von Oxalsäure setzt, und sie darauf etwas erhitzt.

Es ist nicht nöthig, ein festes Kali im reinsten Zustande anzuwenden, wenn man es zur Absorption von Gasarten benutzen will.

6) Kohlensaures Kali im aufgelösten Zustande, statt dessen auch eine Auflösung von kohlensaurem Natron gebraucht werden kann, da dieses in den meisten Fällen dieselben Dienste leistet. Durch die Auflösung dieser kohlensauren Alkalien werden viele Metalloxyde und alle Erden aus den Auflösungen ihrer Salze gefällt, und dadurch zugleich von den Auflösungen der Alkalien unterschieden, da diese keine Veränderung dadurch erleiden. Im trocknen Zustande werden die beiden feuerbeständigen kohlensauren Alkalien zur Zersetzung der Verbindungen der Kieselsäure (S. 241.), und überhaupt zur Zersetzung solcher Substanzen angewandt, die der Einwirkung der Säuren widerstehen.

Die kohlensauren feuerbeständigen Alkalien enthal-

ten sehr oft schwefelsaures Alkali und Chlorkalium oder Chlornatrium. Man entdeckt die Gegenwart derselben auf dieselbe Weise, wie bei der Auflösung des reinen Kali's. Das kohlensaure Kali enthält oft Kieselsäure, und bisweilen auch Spuren von Thonerde, wovon das kohlensaure Natron gewöhnlich ganz frei ist. Beide Verunreinigungen findet man auf dieselbe Weise, wie beim Kali. Im kohlensauren Natron finden sich bisweilen kleine Mengen von Schwefelnatrium, schweflichtsaurem und auch unterschweflichtsaurem Natron. Ersteres giebt sich durch den Geruch nach Schwefelwasserstoff zu erkennen, wenn die Auflösung einer grofsen Menge des Salzes durch eine Säure übersättigt wird. Zeigt sich dabei ein Geruch nach schweflichter Säure, so kann er von schweflichtsaurem oder unterschweflichtsaurem Natron herrühren; bei Gegenwart von letzterem scheidet sich hierbei Schwefel ab.

7) Kohlensaures Ammoniak im aufgelösten Zustande. Die Auflösung kann in den meisten Fällen, wie die Auflösungen der feuerbeständigen kohlensauren Alkalien, angewandt werden. In vielen Fällen jedoch, z. B. zur Scheidung der Erden von den Alkalien, zur Auflösung der Beryllerde und anderer Basen, wird das kohlensaure Ammoniak theils vorgezogen, theils auch nur allein angewandt.

Das kohlensaure Ammoniak enthält oft wie das reine Ammoniak Chlorwasserstoff-Ammoniak, schwefelsaures Ammoniak und organische Beimengungen; man findet diese Verunreinigungen wie beim reinen Ammoniak. Das kohlensaure Ammoniak mufs sich, auf einem Platinlöffel erhitzt, vollständig verflüchtigen. Enthält es kohlensaures Bleioxyd, so bleibt hierbei Bleioxyd zurück. Wird ein solches Salz im Wasser aufgelöst, so bleibt das kohlensaure Bleioxyd ungelöst zurück.

8) Schwefelwasserstoff; gewöhnlich wird er in seiner Auflösung in Wasser angewandt, manchmal indes-

sen leitet man das Gas unmittelbar in die zu untersuchende Flüssigkeit. Der Schwefelwasserstoff ist als Reagens auf Metalloxyde höchst wichtig und untrüglich. Da einige Metalloxyde aus sauren, andere nur aus alkalischen Auflösungen, die Alkalien und Erden aber gar nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, so ist es zweckmäfsig, den systematischen Gang, den man bei qualitativen Untersuchungen zu nehmen hat, auf das Verhalten der verschiedenen Substanzen gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu gründen. Es ist deshalb in der ersten Abtheilung dieses Bandes sehr umständlich hiervon die Rede gewesen, und noch S. 378. eine kurze Uebersicht hiervon gegeben worden.

Das Schwefelwasserstoffwasser, welches man bei qualitativen Untersuchungen anwendet, mufs so gesättigt wie möglich sein; es mufs ferner in gut verkorkten und nicht zu grofsen Flaschen aufbewahrt werden, weil es durch das häufige Oeffnen zersetzt und ganz unbrauchbar wird. Da dieses Reagens wohl immer selbst bereitet wird, so kann es nicht mit fremdartigen Beimengungen verunreinigt sein.

9) Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Man bedient sich desselben statt des Schwefelwasserstoffs zur Fällung der Metalloxyde aus neutralen oder alkalischen Auflösungen.

Das Ammoniak mufs in diesem Reagens so vollständig wie möglich mit Schwefelwasserstoff gesättigt sein. Wird es in schlecht verkorkten Gläsern aufbewahrt, oder werden dieselben sehr oft geöffnet, so wird es gelb, und wird es zu lange dem Zutritt der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so verwandelt es sich zum Theil in unterschweflichtsaures Ammoniak, in welchem Falle es nicht mehr als Reagens zu gebrauchen ist. Giebt es, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, einen nicht sehr starken weifsen Niederschlag von Schwefel, so ist es noch immer als Reagens tauglich, wenn bei der Uebersättigung sich

zugleich eine starke Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zeigt. Ist bei der Bereitung ein zu rascher Strom von Schwefelwasserstoffgas aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure entwickelt und in das mit Wasser verdünnte Ammoniak geleitet worden, so setzen sich nach einiger Zeit schwarze Flocken von Schwefeleisen aus dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak ab. Wird dieses Reagens in Flaschen von Glas aufbewahrt, welches sehr viel Bleioxyd enthält, so bildet sich in denselben mit der Zeit ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei.

10) Chlorbaryum im aufgelösten Zustande. Die Auflösung des Chlorbaryums dient nicht nur zur Entdeckung der Schwefelsäure und der Auflösungen schwefelsaurer Salze (S. 179.), sondern auch zur Fällung sehr vieler Säuren, welche mit der Baryterde im Wasser unlösliche Verbindungen geben. — In wenigen Fällen gebraucht man, statt der Auflösung des Chlorbaryums, Auflösungen von salpetersaurer und auch von essigsaurer Baryterde.

Das Chlorbaryum und die salpetersaure Baryterde erhält man selten verunreinigt. Sie können sehr kleine Mengen von Chlorstrontium und salpetersaure Strontianerde enthalten, was sich dadurch zeigt, dafs wenn man die Salze mit Alkohol digerirt, und diesen dann anzündet, derselbe mit röthlicher Flamme brennt. Ist das Chlorbaryum gelblich, so kann es eine sehr kleine Menge von Eisenchlorid enthalten. Wird es an der Luft stark feucht, so enthält es gewöhnlich Chlorcalcium. — Beide Baryterdesalze müssen sich übrigens vollkommen klar in Wasser auflösen.

11) Salpetersaures Silberoxyd im aufgelösten Zustande. Es dient vorzüglich zur Entdeckung der Chlorwasserstoffsäure und der Auflösungen der Chlormetalle (S. 330.); man gebraucht es auch noch, um manche Säuren aufzufinden, die mit dem Silberoxyde im Wasser unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen geben, wie

Bromsäure (S. 214.), Phosphorsäure (S. 220.), Borsäure (S. 236.), Arseniksäure (S. 288.), arsenichte Säure (S. 295.). Bromwasserstoffsäure, so wie die Auflösungen der Brommetalle (S. 334.), Jodwasserstoffsäure, und die Auflösungen der Jodmetalle (S. 338.).

Die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds darf, mit einem Ueberschufs von Ammoniak versetzt, keine bläuliche Farbe zeigen, in welchem Falle es Kupferoxyd enthält. Wird aus der Auflösung vermittelst Chlorwasserstoffsäure das Silber als Chlorsilber gefällt, so darf die abfiltrirte Flüssigkeit nach dem Abdampfen in einem Porcellanschälchen keinen Rückstand hinterlassen.

12) Chlorwasserstoff-Ammoniak im aufgelösten Zustande. Die Auflösung des Salmiaks wird angewandt, um die Auflösungen einiger Basen, wie Talkerde, Manganoxydul, Zinkoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd u. s. w., durch Ammoniak, oder durch Auflösungen kohlensaurer feuerbeständiger Alkalien unfällbar zu machen, und sie dadurch von andern Basen zu trennen; man bedient sich ferner manchmal bei qualitativen Analysen der Auflösung des Salmiaks zur Fällung der Thonerde aus ihrer Auflösung in Kali (S. 41.). In Ermangelung des Salmiaks kann man mit demselben Erfolge die zu untersuchende Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure sauer machen und dann Ammoniak hinzufügen.

Das Chlorwasserstoff-Ammoniak enthält bisweilen schwefelsaures Ammoniak, welches in der Auflösung des Salzes durch eine Auflösung von Chlorbaryum entdeckt werden kann; auch wohl Chlornatrium oder schwefelsaures Natron. Letztere Verunreinigungen findet man, wenn man etwas vom Salze auf einem Platinlöffel erhitzt, durch den Rückstand, welchen es hinterläfst. Zeigt sich vor der gänzlichen Verflüchtigung ein starker kohliger Rückstand, so war das Salz nicht frei von organischen Stoffen.

13) Oxalsäure. Statt einer Auflösung derselben kann man in den meisten Fällen sich einer Auflösung

des im Handel vorkommenden zweifach oxalsauren Kali's (Kleesalzes) bedienen; nur in wenigen Fällen braucht man die reine Säure. Es ist überflüssig, sich bei qualitativen chemischen Untersuchungen oxalsaures Ammoniak vorräthig zu halten, da man sich dieses sehr leicht durch Zusatz eines kleinen Ueberschusses von Ammoniak zur Auflösung der Oxalsäure immer selbst bereiten kann. Die Auflösungen der oxalsauren Salze dienen vorzüglich in manchen Fällen zur Entdeckung der Kalkerde in ihren im Wasser löslichen Salzen (S. 32.), aber auch zur Fällung mehrerer Metalloxyde.

Das im Handel vorkommende zweifach oxalsaure Kali kann durch Weinstein verfälscht, oder durch fremdartige organische Stoffe verunreinigt sein. Man prüft es am leichtesten auf die Weise, dafs man etwas davon mit einem Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure kocht, durch welche es unter Gasentwickelung zersetzt (S. 332.) und aufgelöst wird. Bleibt die Auflösung weifs, so ist das Salz rein; wird dieselbe braun oder schwarz, und entwickelt sie nach längerem Kochen einen deutlichen Geruch nach schweflichter Säure, so enthält es Weinstein oder organische Stoffe. Eine Verfälschung durch zweifach schwefelsaures Kali findet man im Salze, wenn man zu der Auflösung desselben eine Auflösung von Chlorbaryum und etwas freie Chlorwasserstoffsäure setzt, durch den dadurch entstehenden Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde. Das zweifach oxalsaure Kali mufs nach seiner Zersetzung durch die Hitze, wenn auch keinen rein weifsen, doch nur gräulichen und nicht schwarzen Rückstand von kohlensaurem Kali hinterlassen.

Die Oxalsäure kann durch Schwefelsäure auf organische Stoffe auf dieselbe Weise wie das zweifach oxalsaure Kali geprüft werden. Einen Gehalt von Schwefelsäure findet man, wenn man zu der verdünnten Auflösung der Oxalsäure eine Auflösung von Chlorbaryum setzt, durch die sich ausscheidende Fällung von schwefelsaurer Baryterde,

die bei sehr geringen Spuren von Schwefelsäure sich erst nach einiger Zeit bildet. Die Oxalsäure mufs auf einem Platinlöffel oder in einem Platintiegel sich durch Erhitzen vollständig, theils zersetzt, theils unzersetzt verflüchtigen, dabei vor der gänzlichen Verflüchtigung nicht schwarz werden und keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen. Eine Oxalsäure, welche an der Luft feucht wird, ist nicht rein.

14) Phosphorsaures Natron, im aufgelösten Zustande, dient besonders zur Erkennung der Talkerde (S. 37.) und zur Unterscheidung derselben in sauren Auflösungen von den Alkalien, so wie zur Fällung der Erden und vieler Metalloxyde.

Das phosphorsaure Natron enthält sehr häufig schwefelsaures Natron. Man findet die Gegenwart desselben, wenn man zu der verdünnten Auflösung des Salzes Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure, und darauf eine Auflösung eines Baryterdesalzes setzt, durch die entstehende Fällung von schwefelsaurer Baryterde. Eine Verunreinigung von Chlornatrium zeigt sich, wenn man zu der Auflösung des Salzes Salpetersäure und eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt, durch den entstehenden Niederschlag von Chlorsilber. Enthält das phosphorsaure Natron kohlensaures Natron, so entwickelt es unter Brausen Kohlensäuregas, wenn es mit etwas Wasser befeuchtet, und dann mit einer Säure übergossen wird. Wird die Auflösung des phosphorsauren Natrons durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron getrübt, vorzüglich wenn sie erhitzt wird, so enthält es Salze, welche eine Erde zur Base haben. Das reine phosphorsaure Natron schmilzt beim Glühen zu einer klaren Glasperle, welche beim Erkalten emailartig wird.

15) Platinchlorid, welches in Weingeist aufgelöst ist. Diese Auflösung dient nur zur Auffindung des Kali's (S. 5.) und des Ammoniaks (S. 18.).

Man bereitet dieses Reagens gewöhnlich selbst, in-

dem man Platinschwamm oder Platinblech in Königswasser auflöst, die Auflösung bis zur Trocknifs abdampft, die trockne Masse in Weingeist auflöst und die Auflösung filtrirt.

16) Kieselfluorwasserstoffsäure. Sie dient zur Unterscheidung der Baryterde von der Strontianerde und Kalkerde (S. 22., 27. und 32.), so wie manchmal zur Erkennung des Kali's (S. 5.).

17) Kaliumeisencyanür im aufgelösten Zustande. Die Auflösung kann zur Entdeckung vieler Metalloxyde, besonders des Eisenoxyds (S. 79.), dienen, doch mufs man aus Gründen, die oben S. 394. angeführt worden sind, vorsichtig im Gebrauche derselben sein.

Das im Handel vorkommende Kaliumeisencyanür enthält häufig schwefelsaures Kali, dessen Gegenwart vermittelst der Auflösung eines Baryterdesalzes durch den entstehenden Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entdeckt wird. Die Krystalle des Salzes müssen von citronengelber Farbe und im Alkohol unauflöslich sein.

18) Kaliumeisencyanid im aufgelösten Zustande. Die Auflösung des Kaliumeisencyanids dient besonders zur Auffindung von Eisenoxydul, wenn zugleich auch Eisenoxyd in einer Auflösung enthalten ist (S. 31.). Sie kann auch zur Entdeckung vieler Metalloxyde dienen, doch mufs man im Gebrauche derselben, aus oben angeführten Gründen (S. 396.), vorsichtig sein.

19) Chlorcalcium im aufgelösten Zustande. Die Auflösung wird nur selten, z. B. zur Fällung der Phosphorsäure (S. 219.), gebraucht; in den meisten Fällen kann sie durch eine Auflösung von Chlorbaryum recht gut ersetzt werden.

Die Auflösung des Chlorcalciums mufs mit Ammoniak versetzt keinen Niederschlag geben; ist dies der Fall, so enthält das Salz Spuren von phosphorsaurer Kalkerde oder von andern Verunreinigungen ähnlicher Art. Giebt die mit Ammoniak versetzte Auflösung eine schwärzliche

Trübung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so enthält sie etwas Eisenchlorid, oder andere metallische Verunreinigungen.

20) Essigsaures Bleioxyd, im aufgelösten Zustande, wird ebenfalls in einigen Fällen zur Entdeckung der Phosphorsäure (S. 220.) angewandt.

Das im Handel vorkommende essigsaure Bleioxyd kann bisweilen essigsaure Kalkerde enthalten. Setzt man zu der Auflösung des Salzes so lange Schwefelwasserstoffwasser, bis alles Bleioxyd als Schwefelblei gefällt worden ist, so giebt sich die Gegenwart der Kalkerde in der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem dieselbe mit Ammoniak übersättigt und mit einer Auflösung von Oxalsäure oder von zweifach oxalsaurem Kali versetzt worden ist, durch einen Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde zu erkennen. Wird die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit nach der Sättigung mit Ammoniak mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt, so zeigt sich, wenn das Salz durch ein Eisensalz verunreinigt war, die Gegenwart desselben durch eine entstehende Trübung von schwarzem Schwefeleisen.

21) Schwefelsaures Eisenoxydul; dies dient im frisch aufgelösten Zustande zur Erkennung des Goldes (S. 152.) und der Salpetersäure (S. 200.).

Das im Handel vorkommende schwefelsaure Eisenoxydul ist häufig durch schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaure Talkerde und durch andere schwefelsaure Salze verunreinigt, deren Gegenwart indessen in den meisten Fällen bei qualitativen analytischen Untersuchungen von keinem wesentlichen Nachtheil sein kann, und die in einem Salze nicht enthalten sein können, welches man durch Auflösung von Eisen in verdünnter Schwefelsäure selbst bereitet, oder bei der Bereitung des Schwefelwasserstoffgases aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure als Nebenproduct erhalten hat.

22) Zinnchlorür. Die frisch bereitete Auflösung des Zinnchlorürs, zu welcher man so viel Chlorwasserstoffsäure hinzufügen mufs, dafs sie klar wird, dient zur Entdeckung des Goldoxyds und Goldchlorids (S. 152.), so wie zur Reduction mancher leicht reducirbarer Metalloxyde.

Das im Handel vorkommende Zinnchlorür enthält oft Zinnoxyd, welches bei Auflösung des Salzes in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure sich nicht vollständig auflöst und abfiltrirt werden mufs. Ein kleiner Gehalt desselben ist für analytische Untersuchungen nicht nachtheilig. — Behandelt man Zinnchlorür mit wenig Wasser und mit einem grofsen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so mufs es sich vollständig darin auflösen (S. 155.). Bleibt ein schwarzes Schwefelmetall ungelöst, so kann dies aus Schwefeleisen, Schwefelblei u. s. w. bestehen.

Die Auflösungen des schwefelsauren Eisenoxyduls und des Zinnchlorürs werden leicht durch Oxydation unbrauchbar; sie müssen daher kurz vor dem Gebrauche bereitet werden.

23) Alkohol wird zur vollständigen Fällung der schwefelsauren Kalkerde (S. 33.) angewandt.

Die angeführten Reagentien, zu welchen noch destillirtes Wasser und Lackmuspapier hinzuzufügen sind, sind zu den meisten qualitativen chemischen Untersuchungen hinreichend. Man wendet oft noch andere an, doch dienen diese vorzüglich dazu, um den einen oder den andern Bestandtheil, der bei der Analyse ausgeschieden worden ist, näher zu prüfen, oder zu Untersuchungen seltener Substanzen. Die wesentlichsten von diesen sind folgende:

1) Weinsteinsäure. Die concentrirte Auflösung der Weinsteinsäure dient zur Entdeckung von Kali (S. 4.), und zur Unterscheidung desselben vom Natron (S. 10.), Lithion (S. 14.), und auch selbst vom Ammo-

niak (S. 18.). Sie mufs nicht in zu grofser Menge vorräthig gehalten werden, da sie leicht schimmelt.

Enthält die Weinsteinsäure ein Kalkerdesalz, so hinterläfst sie, wenn etwas davon auf einem Platinblech verkohlt, und die Kohle mit Hülfe der Löthrohrflamme verbrannt worden ist, einen Rückstand. Die Auflösung der Säure mit der Auflösung eines Baryterdesalzes versetzt, giebt bei Verunreinigung mit Schwefelsäure einen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde.

2) Schwefelsaure Thonerde. Die Auflösung derselben gebraucht man zur Auffindung des Kali's (S. 6.) und des Ammoniaks (S. 18.).

3) Kohlenstickstoffsäure. Sie dient zur Entdeckung des Kali's, für welches sie das empfindlichste Reagens ist (S. 6.).

4) Bernsteinsaures Ammoniak. Man gebraucht die neutrale Auflösung desselben zur Unterscheidung der Baryterde von der Strontianerde und Kalkerde, in Ermangelung der Kieselfluorwasserstoffsäure (S. 24., 28. u. 32.); sie kann auch bei qualitativen Analysen zur Abscheidung kleiner Mengen Manganoxydul vom Eisenoxyd dienen. Statt des bernsteinsauren Ammoniaks kann man in den meisten Fällen auch bernsteinsaures Natron anwenden.

Das bernsteinsaure Ammoniak kann nur als Auflösung vorräthig gehalten werden, denn das Salz, welches aus einer neutralen Auflösung krystallisirt, ist ein saures Salz. Man darf indessen nicht eine zu grofse Menge der neutralen Auflösung vorräthig halten, da dieselbe nach einiger Zeit anfängt zu schimmeln. Das bernsteinsaure Natron hingegen ist im krystallisirten Zustande ein neutrales Salz.

Da man sich beide Salze selbst bereitet, so können sie nicht verunreinigt sein, wenn man eine reine Bernsteinsäure angewandt hat. Eine solche verfliegt vollständig auf Platinblech erhitzt, während eine mit Weinsteinsäure verfälschte einen starken kohligen Rückstand hin-

terläfst. Auf dieselbe Weise kann man auch sehen, ob die Säure mit feuerbeständigen Bestandtheilen, wie z. B. mit zweifach schwefelsaurem oder mit zweifach oxalsaurem Kali verunreinigt ist. Mit Kali behandelt darf die Säure keinen Ammoniakgeruch entwickeln, weil sie sonst mit einem Ammoniaksalz, z. B. mit Chlorwasserstoff-Ammoniak, verunreinigt sein kann. — Die Bernsteinsäure mufs fast ganz frei vom empyreumatischen Oele sein und eine rein weifse Farbe haben. Ihre Auflösung zu der von einem Eisenoxydsalze gesetzt, darf die Fällung des Eisenoxyds nicht hindern, wenn man einen Ueberschufs von Ammoniak hinzufügt. Ist dies der Fall, so enthält sie Weinsteinsäure oder andere nicht flüchtige Verunreinigungen organischen Ursprungs.

5) Chromsaures Kali. Es wird im aufgelösten Zustande zur Fällung mehrerer Metalloxyde gebraucht.

Das im Handel vorkommende chromsaure Kali kann mit schwefelsaurem Kali verunreinigt sein. Man entdeckt die Gegenwart desselben, wenn man zu der Auflösung des Salzes Weinsteinsäure oder Oxalsäure und Chlorwasserstoffsäure setzt, und sie dann erhitzt, wodurch die Chromsäure des Salzes in grünes Chromoxyd verwandelt wird, welches in den Säuren aufgelöst bleibt (S. 277.). Es entsteht dann in der grünen Auflösung bei Gegenwart von Schwefelsäure durch die Auflösung von Chlorbaryum ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde. — Enthält das chromsaure Kali salpetersaures Kali, so verpufft es auf glühenden Kohlen.

6) Jodkalium. Die Auflösung desselben wird ebenfalls als Reagens für mehrere Metalloxyde angewandt, in deren Auflösungen sie eine charakteristisch gefärbte Fällung bewirkt. Es ist indessen schon oben (S. 338.) angeführt worden, dafs das Jodkalium kein zuverlässiges Fällungsmittel ist.

Das Jodkalium kann mit Chlorkalium oder mit Chlornatrium verfälscht sein. Man findet die Gegenwart von

Chlormetallen im Jodkalium auf die Weise, wie es S. 338. angegeben ist. Ist das Jodkalium mit kohlensaurem Kali verunreinigt, so wird aus demselben durch Säuren Kohlensäuregas entwickelt.

7) Zweifach kohlensaures Kali, oder statt dessen zweifach kohlensaures Natron. Die Auflösungen dieser Salze dienen vorzüglich zur Unterscheidung der Talkerde von der Thonerde (S. 37. und 41.), so wie von der Baryt-, Strontian- und Kalkerde, vom Manganoxydul u. s. w.

Enthält das zweifach kohlensaure Kali einfach kohlensaures Kali, so wird es an der Luft feucht. Ist das Salz rein, so wird durch die Auflösung desselben in einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde in der Kälte keine Fällung hervorgebracht.

8) Schwefelsaures Kali. Man gebraucht die Auflösung desselben statt der verdünnten Schwefelsäure, um die Kalkerde von der Baryterde zu unterscheiden (S. 31.). Sie dient ferner zur Fällung und Erkennung der Thorerde (S. 48.), der Yttererde (S. 50.), des Ceroxyduls (S. 52.) und der Zirconerde (S. 55.).

Das im Handel vorkommende schwefelsaure Kali enthält bisweilen fremdartige Beimengungen. Enthält es schwefelsaures Zinkoxyd, so wird aus der Auflösung desselben durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak ein weifser Niederschlag von Schwefelzink gefällt, welches einen Stich in's Schwarze oder Bräunliche hat, wenn das Salz zugleich Spuren von schwefelsaurem Eisenoxydul oder Kupferoxyd enthält. Einen Gehalt von schwefelsaurer Talkerde im Salze findet man, wenn man zu der Auflösung eine Auflösung von Kali setzt, durch den sich bildenden Niederschlag von Talkerde. Enthält das Salz schwefelsaure Kalkerde, so bringt eine Auflösung von zweifach oxalsaurem Kali, besonders bei einem kleinen Zusatze von Ammoniak, in der Auflösung des Salzes eine Trübung von oxalsaurer Kalkerde hervor. Enthält es salpetersaures Kali,

so

so bringt es auf glühenden Kohlen eine Verpuffung hervor. Ist das Salz mit zweifach schwefelsaurem Kali gemengt, so röthet die Auflösung desselben stark das Lackmuspapier.

9) Schwefelsaure Kalkerde. Die Auflösung derselben eignet sich zur Erkennung der Oxalsäure (S. 320.).

10) Kalkwasser. Dies kann zur Fällung der arsenichten Säure (S. 295.), der Kohlensäure (S. 316.), und oft auch zur Fällung der Auflösungen phosphorsaurer Salze angewandt werden. Es mufs stark das Lackmuspapier bläuen, und nicht den gröfsten Theil seines Kalkerdegehalts durch schlechte Aufbewahrung verloren haben.

11) Goldchlorid. Die neutrale Auflösung desselben dient zur Erkennung des Eisenoxyduls und des Zinnoxyduls (S. 152.), so wie zur Erkennung einiger Säuren, welche aus demselben metallisches Gold abscheiden.

12) Salpetersaures Quecksilberoxydul. Man gebraucht die Auflösung desselben zur Fällung und Erkennung der Gold- und der Platinauflösungen (S. 152. und 131.), so wie auch zur Fällung einiger anderer Metallauflösungen. — Enthält die Auflösung neben dem Quecksilberoxydul auch Quecksilberoxyd, so wird aus derselben nicht alles Quecksilber als Quecksilberchlorür durch eine Auflösung von Chlornatrium gefällt.

13) Quecksilbercyanid. Dies kann zur Entdeckung des Palladiums (S. 136.), und in einigen Fällen zu der des Platins (S. 134.) angewandt werden.

14) Quecksilberchlorid. Die Auflösung desselben kann vorzüglich zur Erkennung der phosphorichten und unterphosphorichten Säure, oder deren Salze dienen, wenn dieselben mit Phosphorsäure oder phosphorsauren Salzen gemengt vorkommen (S. 229. und 232.); sie kann ferner zur Auffindung von solchen Stoffen benutzt wer-

den, die das Quecksilberchlorid zu Quecksilberchlorür oder zu Quecksilber reduciren.

Das Quecksilberchlorid mufs sich durch's Erhitzen vollständig, und ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen, und gänzlich im Wasser, Alkohol und Aether auflöslich sein.

15) Schwefelsaures Kupferoxyd. Die Auflösung desselben kann bisweilen zur Entdeckung der arsenichten Säure benutzt werden (S. 296.). Es kann hierzu der im Handel vorkommende Kupfervitriol angewandt werden, welcher oft mit schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Zinkoxyd verunreinigt ist.

16) Schweflichte Säure. Die Auflösung derselben in Wasser, oder auch in Alkohol, der mehr davon aufnimmt, dient besonders, um die selenichte Säure aus ihren Auflösungen oder den Auflösungen ihrer Salze zu fällen (S. 196.). Besser ist es jedoch, statt der schwefligten Säure, die Auflösung eines schweflichtsauren Alkali's, entweder schweflichtsaures Ammoniak oder schweflichtsaures Natron, anzuwenden; letzteres mufs jedoch nur im festen Zustande gebraucht, oder erst kurz vor dem Versuche aufgelöst werden.

17) Basisch kieselsaures Kali (Kieselfeuchtigkeit). Die Auflösung desselben wird zur Entdeckung der Phosphorsäure in der phosphorsauren Thonerde (S. 222.) angewandt.

18) Essigsaure Baryterde dient zur Scheidung der Talkerde von feuerbeständigen Alkalien bei qualitativen Untersuchungen. Es ist nothwendig, dafs dieselbe frei von Chlorbaryum sei. Diese Verunreinigung giebt sich durch einen Niederschlag von Chlorsilber zu erkennen, wenn die mit vielem Wasser verdünnte Auflösung des Salzes mit etwas Salpetersäure und mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt wird.

19) Kaliumschwefelcyanid im aufgelösten Zu-

stande zur Entdeckung der kleinsten Spuren von Eisenoxyd (S. 396.).

20) Salpetersaures Kali im festen Zustande zur Entdeckung der Kohle und kohlehaltiger Körper, so wie zur Oxydirung vieler Metalle und anderer Substanzen.

21) Zink im metallischen Zustande zur Fällung mehrerer Metalle aus ihren Auflösungen.

22) Eisen im metallischen Zustande zur Fällung sehr kleiner Mengen von Kupfer aus Auflösungen (S. 102.).

23) Kupfer. Dies wird im metallischen Zustande theils als Blech zur Erkennung des Quecksilberoxyduls (S. 116.) und des Quecksilberoxyds (S. 120.), theils als Kupferfeile zur Entdeckung der Salpetersäure (S. 201.) angewandt.

24) Gold. Das Blattgold dient zur Entdeckung der Salpetersäure.

25) Mangansuperoxyd, oder in vielen Fällen statt desselben rothes oder braunes Bleioxyd, wird zur Entdeckung der Chlorwasserstoffsäure und der meisten Chlormetalle (S. 329. und 332.), gebraucht.

26) Indigo. Die Auflösung des Indigo in concentrirter rauchender Schwefelsäure dient zur Entdeckung der Salpetersäure (S. 201.).

27) Stärkemehl; man gebraucht es zur Entdeckung des Jods (S. 406.) und der Jodmetalle (S. 339.).

28) Galläpfeltinctur kann in manchen Fällen dazu dienen, kleine Mengen von Eisenoxydul in Auflösungen zu entdecken, da diese dadurch schwarzblau, oder, wenn die Auflösungen nur sehr kleine Mengen von Eisenoxydul enthalten, violett gefärbt werden; bei Gegenwart einer freien Säure findet aber diese Färbung nicht statt. Auch zur Erkennung der Titansäure (S. 248.) und der Tantalsäure (S. 245.) kann die Galläpfeltinctur angewandt werden, aber zur Erkennung anderer Oxyde ist

sie ein zu unsicheres Reagens; daher ist auch in der ersten Abtheilung dieses Bandes die Galläpfeltinctur nur selten als Reagens angeführt worden. Man erhält sie, wenn grob gepulverte Galläpfel mit Weingeist, der mit einer gleichen Menge Wasser verdünnt ist, in der Kälte digerirt werden.

Zu den unentbehrlichsten Reagentien gehören noch die, welche bei Löthrohrversuchen gebraucht werden; denn auch bei qualitativen Untersuchungen auf nassem Wege kann der Gebrauch des Löthrohrs, wie schon oben erwähnt wurde, oft gar nicht entbehrt werden. Ueber die Reagentien bei Löthrohrversuchen ist in dem Werke von Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, umständlich gehandelt worden, weshalb hier auf dasselbe verwiesen wird; wie denn überhaupt in diesem Handbuche die Beschreibung der Löthrohrversuche nur sehr kurz angegeben worden ist, da jenes angeführte Werk bei qualitativen chemischen Untersuchungen benutzt werden kann.

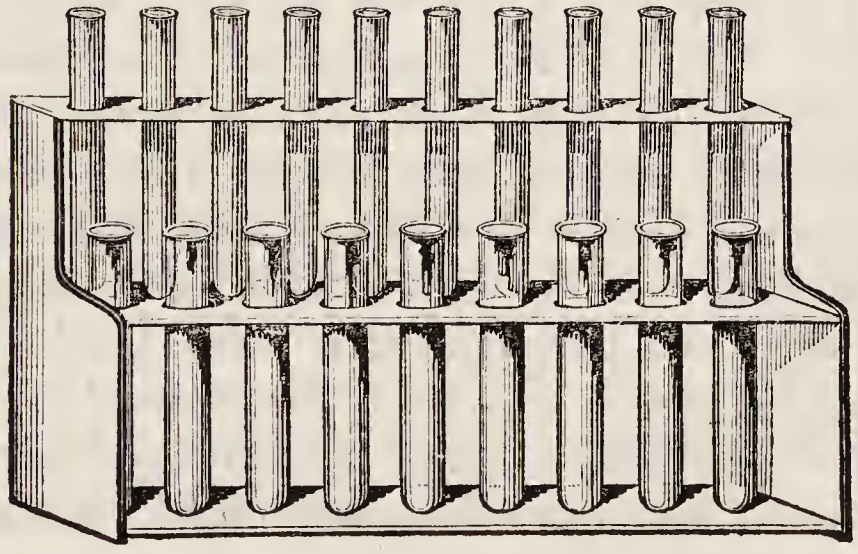
II. *Von den Apparaten.*

Zu den meisten qualitativen chemischen Untersuchungen sind nur sehr wenige und höchst einfache Apparate nöthig, welche überall leicht angeschafft werden können.

Das Unentbehrlichste bei diesen Untersuchungen auf nassem Wege sind kleine Gläser, in welchen die zu untersuchenden Stoffe aufgelöst, und die Auflösungen mit den verschiedenen Reagentien geprüft werden. Man wählt hierzu bisweilen Gläser von der Form kleiner, nicht weiter Weingläser mit spitzzugehendem Boden; diese können zwar sehr gut stehen, doch ist es unmöglich in ihnen eine Flüssigkeit durch die Flamme einer Spirituslampe zu erwärmen, was bei fast allen qualitativen chemischen Untersuchungen vorkommt. Zweckmäfsiger ist es, zu diesen Analysen cylindrische Gläser zu wählen, die aus Glasröhren von weifsem Glase leicht gemacht werden kön-

nen. Man wählt dazu sogenannte Barometerröhren von nicht zu dickem Glase, und theilt diese mit Hülfe einer Sprengkohle in Cylinder, welche doppelt so lang sind, als man die Probiergläser zu haben wünscht. Diese Cylinder erhitzt man nun einzeln in der Mitte durch die Flamme einer Glasbläserlampe, und wenn das Glas weich geworden ist, zieht man die Enden derselben aus einander, so dafs man zwei gleiche Glasröhren erhält, die an dem einen Ende beinahe zugeschmolzen sind; dieses Ende der Röhre wird dann ganz zugeschmolzen und zugleich etwas aufgeblasen, so dafs es halb kugelförmig wird. Den obern Rand der Gläser kann man noch durch die Flamme der Glasbläserlampe erhitzen und etwas umbiegen, damit die Flüssigkeit in einem solchen Glase sich gut ausgiefsen läfst. Die schicklichste Länge eines solchen Probierglases ist 5 Zoll, die Breite desselben 8 Linien.

In diesen Probiergläsern können die Auflösungen und auch entstandene Niederschläge sehr gut erhitzt und auch gekocht werden; damit aber, wenn unlösliche Substanzen darin mit Flüssigkeiten gekocht werden, kein zu starkes Aufstofsen statt finde, ist es nöthig, dafs der Boden derselben gleichförmig ausgeblasen und nicht von zu dickem Glase sei. Man gebraucht bei qualitativen Untersuchungen ungefähr 20 solcher Probiergläser, die in einem einfachen Gestell in zwei Reihen aufgestellt werden, wie in beistehendem Holzschnitte. Man stellt in



die untere Reihe etwas längere und weitere Gläser als in die obere.

Da die Erscheinungen, welche Reagentien in den Auflösungen der zu untersuchenden Substanzen hervorbringen, sich oft nicht sogleich, sondern erst nach längerer Zeit zeigen, so mufs man die mit dem Reagens versetzte Auflösung etwas stehen lassen. Um dann Verwechselungen zu vermeiden, schreibt man die zu den Auflösungen in den Gläsern gesetzten Reagentien auf. Hat man viele qualitative Untersuchungen vorzunehmen, so schafft man sich mehrere Apparate der angeführten Art an.

Es ist gut, einen besonderen Apparat zu Fällungen mit Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu benutzen, da es durchaus nothwendig ist, diese an einem Orte anzustellen, wo ein guter Luftzug ist, damit die schädlichen Dämpfe entweichen können. Diese Vorsicht mufs nie versäumt werden, da der Schwefelwasserstoff nicht allein einen sehr unangenehmen Geruch hat, sondern auch höchst nachtheilig auf die Gesundheit wirken kann. Die Versuche mit andern Reagentien können in einem Zimmer angestellt werden.

Aufser den Probiergläsern gebraucht man noch einige kleine gläserne Trichter, welche in diese passen, so wie auch Filtrirpapier, um erhaltene Niederschläge zu filtriren.

Die übrigen nothwendigen Gefäfse und Instrumente sind folgende: Eine kleine Spirituslampe von Glas mit einem gläsernen Kopfe, so wie auch für manche Fälle, um höhere Hitzgrade hervorzubringen, eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge; ferner braucht man einen Streifen Platinblech, einen kleinen dünnen Tiegel von Platin, der ungefähr 2 Loth Wasser fassen kann, mehrere kleine Porcellantiegel von derselben Gröfse, einige kleine Porcellanschalen und Porcellantiegel, einen kleinen Mörser von Agat mit Pistill, mehrere kleine Glasstäbe, eine sogenannte Spritzflasche, einige Entbindungsflaschen, zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, Kohlensäure-

gas u. s. w., und nur in einigen Fällen, wenn man nur sehr geringe Mengen der zu untersuchenden Substanz zur qualitativen Untersuchung sich verschaffen kann, einige Uhrgläser. Kleine Retorten und Vorlagen von Glas sind ebenfalls in einigen Fällen erforderlich. Die Beschreibung dieser Instrumente, die übrigens bei allen chemischen Arbeiten unentbehrlich sind, findet man in der 2ten Abtheilung des 4ten Theils des Lehrbuchs der Chemie von Berzelius, übersetzt von Wöhler, weshalb sie hier füglich übergangen werden kann.

Es ist schon oben S. 468. angeführt worden, dafs bei den meisten qualitativen chemischen Untersuchungen die Versuche mit dem Löthrohr unentbehrlich sind. Die Instrumente, welche zu Löthrohrversuchen gebraucht werden, sind in dem oben angeführten Werke von Berzelius umständlich beschrieben worden.

III. *Allgemeine Regeln bei qualitativen chemischen Analysen.*

Es ist für einen Anfänger schwer zu bestimmen, mit welchen Mengen bei qualitativen Analysen zu arbeiten sei. Es ist, selbst wenn überflüssig von der zu untersuchenden Substanz vorhanden ist, nicht anzurathen, zu grofse Quantitäten zur Untersuchung anzuwenden, obgleich man in diesem Falle die Arbeit sich dadurch sehr erleichtern kann, dafs man zur Bestimmung der verschiedenen Bestandtheile verschiedene Quantitäten der zu untersuchenden Substanz anwenden kann, was nicht angeht, wenn man von derselben nur wenig hat. In jedem Falle mufs man zur Untersuchung nicht mit einem Male die ganze Menge des gegebenen Stoffes anwenden, sondern immer einen Theil zur Sicherheit aufbewahren. Diese Vorsicht mufs, wenn es irgend möglich ist, auch dann nicht versäumt werden, wenn die Quantität des zur Untersuchung angewandten Stoffes sehr gering ist.

Man mag nun gröfsere oder geringere Mengen von der zu untersuchenden Substanz besitzen, so mufs immer zuerst ein sehr kleiner Theil derselben gebraucht werden, um zu sehen, ob in ihr nur sogenannte unorganische Substanzen, oder auch organische enthalten sind. Man nimmt zu diesem Ende eine Menge von einigen Messerspitzen, wenn die Substanz im gepulverten Zustande vorhanden ist, oder von einigen Schrotkörnern, wenn man sie in ganzen Stücken hat, und bringt diese in eine Glasröhre von weifsem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist und einen Durchmesser von einigen Linien, und eine Länge von ungefähr 2 Zoll haben kann. Das zugeschmolzene Ende dieser Glasröhre kann etwas ausgeblasen sein, doch nur sehr wenig, damit das Glas an dieser Stelle nicht zu dünn ist. Man erhitzt nun das zugeschmolzene Ende, wo auch die zu untersuchende Substanz liegen mufs, durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe, indem man die Glasröhre weder senkrecht noch horizontal, sondern sehr schwach geneigt hält. Die organischen Stoffe werden durch die Einwirkung des Feuers beim nicht vollständigen Zutritt der Luft meistentheils stark geschwärzt; zugleich bilden sich dann noch, wenn auch nicht immer, doch in den meisten Fällen, die gewöhnlichen Producte der Destillation organischer Substanzen, empyreumatisches Oel und empyreumatisches Wasser.

Wenn keine organische Substanzen zugegen sind, so sieht man bei diesem Versuch auch noch, ob Wasser, oder andere flüchtige Stoffe in der zu untersuchenden Substanz enthalten sind. Wenn nämlich Wasser zugegen ist, so sammelt sich dies beim Erhitzen der Glasröhre an den kälteren Stellen derselben an; durch einen schmalen Streifen Lackmuspapier, den man in die Glasröhre bringt, so dafs er von dem verdichteten Wasser benetzt wird, kann man dann noch sehen, ob das Wasser sauer oder alkalisch reagirt. Eine alkalische Reaction des Wassers

läfst in manchen Fällen auf die Gegenwart des Ammoniaks schliefsen, wenn nicht auf mechanische Weise etwas von der zu untersuchenden Substanz selbst, die auf Lackmuspapier alkalisch reagiren kann, in den oberen Theil der Glasröhre gekommen ist.

Die unorganischen Substanzen erleiden zwar sehr oft durch die Einwirkung der Hitze wesentliche Veränderungen, auch können sie manchmal dadurch schwarz oder schwärzlich gefärbt werden, theils weil sie eine unwesentliche Beimischung organischer Substanzen enthalten können, theils aber auch durch andere Ursachen; wenn man dann aber zur Gegenprobe eine kleine Menge einer organischen Substanz auf diese Weise erhitzt, so werden die Erscheinungen in den meisten Fällen von so auffallend anderer Natur sein, dafs wohl nur selten ein Zweifel über die wesentliche Anwesenheit oder Abwesenheit organischer Stoffe nach diesem Versuche noch übrig bleiben kann. Sollte dies dennoch der Fall sein, so bringe man in einem kleinen Porcellantiegel etwas salpetersaures Kali zum Schmelzen, und werfe eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz in das geschmolzene Salz. Alle organische Stoffe, fast ohne Ausnahme, bringen dadurch eine Verpuffung hervor, was indessen auch bei verbrennlichen unorganischen Substanzen der Fall ist, wie z. B. beim Schwefel, ferner bei den Schwefelmetallen, einigen Metallen und metallähnlichen Körpern im fein zertheilten Zustande. Indessen starke Schwärzung durch die Hitze und Verpuffung durch salpetersaures Kali zugleich findet wohl nur bei organischen Substanzen statt.

Es liegt aufser dem Zwecke dieses Werkes, zu zeigen, wie die organische Substanz zu bestimmen sei, wenn die Anwesenheit einer solchen sich durch den erwähnten Versuch ergeben hat; auch ist die analytische Chemie der organischen Substanzen noch nicht so vollständig bearbeitet worden, dafs die genaue Bestimmung aller derselben in einem Handbuche der analytischen Chemie

mit eben derselben Vollständigkeit wie die Erkennung unorganischer Stoffe abgehandelt werden könne. Wenn aber die zu untersuchende Verbindung neben organischen Bestandtheilen auch noch unorganische enthält, besonders wenn diese feuerbeständig sind, so können sie, ungeachtet der Anwesenheit der erstern, bestimmt werden.

Da durch die Anwesenheit organischer Substanzen, besonders solcher, die in ihrem reinen Zustande nicht ohne gänzliche Zersetzung durch Erhitzen verflüchtigt werden können, das Verhalten vieler unorganischer Stoffe gegen Reagentien mannigfaltig verändert wird, wie dies in der ersten Abtheilung dieses Werkes bei den verschiedenen unorganischen Stoffen erwähnt worden ist, so ist es am besten in der zu untersuchenden Substanz die organischen Stoffe durch Verbrennen zu zerstören. Am besten verfährt man hierbei, wenn man kleine Mengen der Substanz in einem kleinen Platintiegel vermittelst der Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge erhitzt. Der Tiegel wird hierbei schief gestellt, und der Deckel so auf denselben gelegt, dafs er nur ungefähr $\frac{3}{4}$ von der Oberfläche des Tiegels bedeckt; während des Glühens wird der Zutritt der atmosphärischen Luft dadurch befördert, dafs man einen dünnen Streifen von unverzinntem Eisenblech in den offenen Rand des Tiegels legt.

Enthält indessen die zu untersuchende Substanz Metalloxyde, die leicht durch Kohle zu Metall reducirt werden, so darf die Verbrennung der organischen Bestandtheile nicht in einem Platintiegel geschehen, weil dieser dadurch ganz würde verdorben werden. Man mufs dann das Verbrennen in einem Porcellantiegel bewirken, was aber oft mit Schwierigkeiten verbunden ist, da in demselben über einer Spirituslampe nicht der Grad der Hitze gegeben werden kann, welcher zur Verbrennung der organischen Substanz nothwendig ist. Da indessen die Ge-

genwart der meisten Metalloxyde durch Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so wie die vieler Erden und Alkalien durch gewisse andere Reagentien erkannt werden kann, wenn auch organische Stoffe zugegen sind, so kann auch oft in diesem Falle die Analyse der zu untersuchenden Verbindung durch eine systematische Untersuchung auf nassem Wege angestellt werden, wenn dabei alles das berücksichtigt wird, was in der ersten Abtheilung dieses Bandes von dem durch organische Materien veränderten Verhalten sehr vieler Substanzen gegen Reagentien mitgetheilt worden ist.

Ehe man nun zur eigentlichen Untersuchung auf nassem Wege schreitet, mufs man zusehen, ob die zu untersuchende Substanz ganz, theilweise oder gar nicht vom Wasser aufgelöst wird. Der Gang der Untersuchung ist gewöhnlich, wie dies weiter unten gezeigt werden wird, ein anderer, je nachdem die Verbindung in Wasser auflöslich oder unauflöslich ist; auch ist die Untersuchung im letztern Falle schwieriger als im erstern.

Von der Auflöslichkeit der zu untersuchenden Substanz im Wasser überzeugt man sich leicht, wenn man etwas davon, ungefähr einen Gramm, in einem Probierglöschen erst mit destillirtem Wasser schüttelt, und wenn es dadurch nicht aufgelöst wird, das Ganze durch die Flamme der kleinen Spirituslampe erwärmt. Bleibt die zu untersuchende Substanz noch dann ungelöst, so filtrire man etwas vom Wasser, womit sie geschüttelt worden ist, und verdampfe einige Tropfen davon sehr vorsichtig auf dem Platinblech über der Flamme der kleinen Spirituslampe; erhält man dann einen starken Rückstand, so ist die Substanz theilweise löslich; erhält man keinen Rückstand, so ist sie ganz unauflöslich im Wasser.

Anfänger, welche sich in qualitativen Untersuchungen zu ihrer eigenen Belehrung üben wollen, müssen zuerst zu ihren Versuchen Substanzen wählen, von denen sie wissen, dafs sie eine einfachere Zusammensetzung haben.

Es sollen daher zuerst in den folgenden drei Abschnitten dieser Abtheilung Anleitungen gegeben werden, wie die Bestandtheile von Verbindungen aufzufinden sind, die nur aus einer Base und einer Säure, oder aus einem Metalle und einem nicht metallischen Körper bestehen, und zwar, wenn die Bestandtheile nicht zu den sehr seltenen gehören. Bei diesen Untersuchungen löst man einen Theil der zu untersuchenden Substanz, ungefähr 1 Gramm, auf, und prüft die Auflösung mit den verschiedenen Reagentien auf die Weise, wie es in den folgenden Anleitungen wird gezeigt werden.

IV. *Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die im Wasser löslich sind, und die nur aus einer Base, verbunden mit einer Säure, oder einem Metalle, verbunden mit einem nicht metallischen Körper, bestehen, deren Bestandtheile sich aber unter den folgenden befinden.*

B a s e n :

1. Kali.
2. Natron.
3. Ammoniak.
4. Baryterde.
5. Strontianerde.
6. Kalkerde.
7. Talkerde.
8. Thonerde
9. Manganoxydul.
10. Zinkoxyd.
11. Kobaltoxyd.
12. Nickeloxyd.
13. Eisenoxydul.
14. Eisenoxyd.
15. Cadmiumoxyd.
16. Bleioxyd.
17. Wismuthoxyd.
18. Kupferoxyd.
19. Silberoxyd.
20. Quecksilberoxydul.
21. Quecksilberoxyd.
22. Goldoxyd.
23. Zinnoxydul.
24. Zinnoxyd.
25. Antimonoxyd.

Säuren und nicht metallische Körper.

1. Schwefelsäure.
2. Salpetersäure.
3. Phosphorsäure.
4. Arseniksäure.
5. Borsäure.
6. Kohlensäure;

oder

7. Chlor
8. Fluor
9 Schwefel

} welche in den zu untersuchenden Substanzen mit einem Metalle der genannten Basen verbunden sind.

---

1) *Gang der Analyse, um die Base oder das Metall zu finden.*

A. Man macht einen Theil der concentrirten Auflösung der zu untersuchenden Substanz im Wasser etwas sauer. Am besten geschieht dies durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure; nur wenn Silberoxyd, oder Quecksilberoxydul, oder auch eine grofse Menge von Bleioxyd vorhanden ist (was man daran sehen kann, dafs dann beim Hinzutröpfeln von Chlorwasserstoffsäure ein weifser Niederschlag entsteht), nimmt man sehr verdünnte Salpetersäure. Zu der Auflösung setzt man so viel mit Schwefelwasserstoffgas so stark wie möglich gesättigtes Wasser hinzu, dafs die Flüssigkeit deutlich nach Schwefelwasserstoffgas riecht. Entsteht dadurch keine Fällung, so ist die Base eine von No. 1. bis No. 13., entsteht hingegen eine Fällung, so gehört sie zu den Basen von No. 14. bis No. 25.; und sie ist entweder Eisenoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd oder Antimonoxyd.

Ist die, durch Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung schwarz, so ist die Base eine von No. 16. bis

No. 22., also entweder Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd oder Goldoxyd. Um diese von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Man setzt zu einem kleinen Theile der aufgelösten Verbindung Ammoniak. Wird sie davon intensiv blau gefärbt, ohne dafs, wenn ein Uebermaafs von Ammoniak hinzugefügt worden ist, eine bleibende Fällung entsteht, so ist die Base Kupferoxyd.

Man verdünnt einen Theil der sehr concentrirten Auflösung der Verbindung mit vielem Wasser. Entsteht dadurch eine milchichte Trübung, so ist die Base Wismuthoxyd.

Man setzt zu einem Theile der Auflösung einen oder einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, der durch Verdünnung mit vielem Wasser nicht verschwindet, so ist die Base entweder Silberoxyd oder Quecksilberoxydul. Diese beiden Basen unterscheidet man durch folgende Versuche:

Zu einem Theile der Auflösung der Verbindung setzt man einen oder höchstens einige Tropfen Ammoniak. Entsteht dadurch ein intensiv schwarzer Niederschlag, der durch kein Uebermaafs von hinzugefügtem Ammoniak wieder aufgelöst, sondern nur dadurch minder schwarz gefärbt wird, oder entsteht durch Ammoniak, wenn die Auflösung sehr sauer ist, ein grauer im Uebermaafs des Fällungsmittels unlöslicher Niederschlag, so ist die Base Quecksilberoxydul.

Entsteht hingegen in der Auflösung durch einen oder höchstens einige Tropfen Ammoniak ein brauner Niederschlag, der durch einen etwas gröfseren Zusatz von Ammoniak leicht verschwindet, oder entsteht in der Auflösung, besonders wenn

sie sauer ist, durch Ammoniak kein Niederschlag, so ist die Base Silberoxyd.

Man setzt zu einem Theile der Auflösung eine Auflösung von Kali im Uebermaafs. Entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, so ist die Base Quecksilberoxyd.

Man setzt zu einem Theile der Auflösung eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul. Entsteht dadurch ein brauner Niederschlag, der, wenn er sich abgesetzt hat, sich als metallisches Gold zu erkennen giebt, so ist die Base Goldoxyd.

Man setzt zu der aufgelösten Verbindung etwas verdünnte Schwefelsäure oder die Auflösung eines schwefelsauren Salzes. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist die Base Bleioxyd.

Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung milchicht weifs, so ist die Base Eisenoxyd.

Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung gelb, so ist die Base entweder Zinnoxyd oder Cadmiumoxyd. Um diese beiden Basen von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Zu einem Theile der Auflösung setzt man Schwefelwasserstoff-Ammoniak (ist die Auflösung sauer, so mufs sie vorher durch Ammoniak neutralisirt werden). Entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, unlöslich in jedem Uebermaafs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so ist die Base Cadmiumoxyd.

Entsteht, wenn man zu einem Theile der Auflösung (ist sie sauer, so mufs sie durch Ammoniak neutralisirt werden) Schwefelwasserstoff-Ammoniak setzt, ein gelber Niederschlag, der sich im Uebermaafs von hinzugesetztem Schwefelwasserstoff-Ammoniak wieder auflöst, so ist die Base Zinnoxyd.

Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung dunkelbraun, so ist die Base Zinnoxydul.

Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung oranienroth, so ist die Base Antimonoxyd.

B. Giebt die sauer gemachte Auflösung der zu untersuchenden Substanz keinen Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser, ist also die Base nicht eine von No. 14. bis No. 25., so setzt man zu der neutralen Auflösung der Verbindung Schwefelwasserstoff-Ammoniak (ist die Auflösung sauer, so mufs sie vorher mit Ammoniak neutralisirt werden). Entsteht dadurch ein Niederschlag, so ist die Base eine von No. 8. bis No. 13., und gehört nicht zu denen von No. 1. bis No. 7.; sie ist also entweder Thonerde, Manganoxydul, Zinkoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd oder Eisenoxydul.

Ist die durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak entstandene Fällung schwarz, so ist die Base eine von No. 11. bis No. 13. Um diese drei Basen, Kobaltoxyd, Nickeloxyd und Eisenoxydul, von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Zu einem Theile der Auflösung setzt man eine Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron. Entsteht dadurch ein Niederschlag, der zuerst weifs ist, später grün, und endlich auf der Oberfläche braunroth wird, so ist die Base Eisenoxydul.

Ist er schmutzig-roth, so ist die Base Kobaltoxyd.

Ist er hellgrün, so ist die Base Nickeloxyd.

Ist die in der aufgelösten Verbindung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak entstandene Fällung fleischroth, so ist die Base Manganoxydul.

Ist die Fällung hingegen weifs, so ist die Base Zinkoxyd oder Thonerde. Um diese beiden Basen von einander zu unterscheiden, macht man folgenden Versuch:

Zu einem Theile der Auflösung setzt man Ammoniak. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, der durch ein Uebermaafs von hinzugesetztem Ammo-

moniak verschwindet, so ist die Base des Salzes Zinkoxyd.

Entsteht dadurch ein Niederschlag, der im Uebermaafs von Ammoniak unlöslich ist, so ist die Base Thonerde.

C. Giebt weder die sauer gemachte Auflösung der zu untersuchenden Substanz mit Schwefelwasserstoffwasser, noch die neutrale mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak Niederschläge, so gehört die Base nicht zu denen von No. 8. bis No. 25., sondern zu denen von No. 1. bis No. 7., und ist also Kali, Natron, Ammoniak, Baryterde, Strontianerde, Kalkerde oder Talkerde. Man setzt zu einem Theile der neutralen Auflösung der Verbindung eine Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist die Base eine von No. 4. bis No. 7., und gehört nicht zu denen von No. 1. bis No. 3.

Um die vier Basen von No. 4. bis No. 7., Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde, von einander zu unterscheiden, setzt man zu der neutralen Auflösung Ammoniak. Entsteht dadurch ein weifser, flockiger Niederschlag, so ist die Base Talkerde. (Es ist indessen hierbei zu bemerken, dafs, wenn die Auflösung nicht neutral, sondern sauer ist, kein Niederschlag durch Ammoniak entsteht, wenn auch die Base Talkerde ist (S. 36.)).

Um die drei Basen, Baryterde, Strontianerde und Kalkerde, die aus der neutralen Auflösung durch Ammoniak nicht gefällt werden, von einander zu unterscheiden, giefst man zu der Auflösung des Salzes Kieselfluorwasserstoffsäure. Entsteht dadurch nach einiger Zeit ein Niederschlag, so ist die Base Baryterde; entsteht keiner, so ist sie Kalkerde oder Strontianerde.

Um diese beiden Basen, Strontianerde und Kalkerde, von einander zu unterscheiden, setzt

man zu einem Theil der Auflösung, nachdem sie mit vielem Wasser verdünnt worden ist, einige Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure, oder besser noch, einige Tropfen einer Auflösung von schwefelsaurem Kali. Entsteht dadurch sogleich ein Niederschlag, so ist die Base Strontianerde; entsteht aber sogleich keine Fällung, sondern bildet sich erst nach längerer Zeit ein krystallinischer Niederschlag, so ist die Base Kalkerde.

D. Giebt weder die sauer gemachte Auflösung der zu untersuchenden Substanz mit Schwefelwasserstoffwasser, noch die neutrale mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak und mit kohlensaurem Kali oder Natron Niederschläge, so gehört die Base nicht zu denen von No. 4. bis No. 25., sondern zu denen von No. 1. bis No. 3.; sie ist also Kali, Natron oder Ammoniak.

Um diese drei Basen von einander zu unterscheiden, setzt man zu der concentrirten Auflösung der Verbindung eine concentrirte Auflösung von Kali. Entsteht dadurch ein ammoniakalischer Geruch, und bilden sich um einen mit Chlorwasserstoffsäure benetzten Glasstab weifse Nebel, wenn derselbe über die Oberfläche der Flüssigkeit gehalten wird, so ist die Base Ammoniak.

Ist dies nicht der Fall, so setzt man zu einem Theile der concentrirten Auflösung eine Auflösung von Platinchlorid in Spiritus. Entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, so ist die Base Kali; entsteht kein Niederschlag, so ist sie Natron.

2) *Gang der Analyse, um die Säure oder den nicht metallischen Körper zu finden.*

A. Man setzt zu einem Theile der aufgelösten Verbindung Chlorwasserstoffsäure. Entsteht dadurch ein Brau-

sen, so ist die Säure Kohlensäure, oder auch Schwefel ist in der Auflösung mit einem Metalle der oben genannten 25 Basen verbunden.

Hat das mit Brausen aus der Flüssigkeit entweichende Gas den bekannten Geruch des Schwefelwasserstoffgases, so ist in der Auflösung ein Schwefelmetall; ist das mit Brausen entweichende Gas hingegen geruchlos, so ist die Säure der Verbindung Kohlensäure.

B. Entsteht durch Chlorwasserstoffsäure kein Brausen, so setzt man zu der neutralen, nicht zu sehr mit Wasser verdünnten Auflösung eine Auflösung von Chlorbaryum. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist die Säure entweder Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure oder Borsäure, oder auch Fluor ist in der Auflösung mit einem Metalle der oben genannten 25 Basen verbunden. Um diese von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Zu dem durch Chlorbaryum in der neutralen Auflösung entstandenen Niederschlage setzt man etwas einer freien Säure, am besten Chlorwasserstoffsäure. Bleibt der Niederschlag unverändert, so ist die Säure der Verbindung Schwefelsäure; löst sich hingegen der Niederschlag in der freien Säure und nachher hinzugesetztem Wasser auf, so ist die Säure Phosphorsäure, Arseniksäure oder Borsäure, oder auch Fluor ist in der Auflösung mit einem Metalle der oben genannten 25 Basen verbunden. Um diese von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

In einem Platintiegel übergiefst man etwas der trocknen Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure, und legt eine mit Wachs überzogene Glasplatte, auf welcher Schriftzüge gemacht worden sind, darauf. Man erwärmt darauf den Tiegel sehr gelinde; finden sich nach dem Erkalten eingeätzte Züge in der Glasplatte, so ist die Substanz eine Fluorverbindung.

Ist dies nicht der Fall, so übergiefst man einen Theil der gepulverten Verbindung in einem Platintiegel, oder einem Porcellantiegel, oder in einer kleinen Porcellanschale mit einem oder einigen Tropfen Schwefelsäure; man setzt darauf Alkohol hinzu, und zündet diesen an. Brennt er mit einer grünlichen Flamme, so ist die Säure Borsäure.

Ist weder Borsäure noch Fluor vorhanden, so macht man einen Theil der Auflösung der Verbindung mit einer Säure, am besten mit Chlorwasserstoffsäure, etwas sauer, setzt darauf Schwefelwasserstoffwasser hinzu, und kocht das Ganze. Entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, so ist die Säure Arseniksäure.

Geschieht dies nicht, und hat man sich auch überzeugt, dafs nicht Borsäure oder Fluor vorhanden sind, so ist die Säure der Verbindung Phosphorsäure.

C. Hat man sich durch die beschriebenen Versuche überzeugt, dafs in der Substanz weder Kohlensäure, Schwefelsäure, Borsäure, Arseniksäure und Phosphorsäure, noch Schwefel und Fluor vorhanden sind, so setzt man zu einem Theile der Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyde hinzu. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist, so ist Chlor mit einem Metalle der oben genannten 25 Basen verbunden.

D. Hat man gefunden, dafs weder Kohlensäure, Schwefelsäure, Borsäure, Arseniksäure und Phosphorsäure, noch Schwefel, Fluor und Chlor vorhanden sind, so streuet man einen Theil der trockenen Verbindung auf glühende Kohlen. Wird dadurch das Verbrennen der Kohle auf eine sehr lebhafte Art mit einem verpuffenden Geräusche befördert, so ist die Säure Salpetersäure.

Wenn man auf die beschriebene Weise die Base und die Säure der Verbindung gefunden zu haben glaubt, so ist es durchaus nothwendig, dafs man sich durch fernere Versuche von der Richtigkeit des gefundenen Resultats überzeugt. Man prüfe daher in der Auflösung die Base und die Säure mit möglichst vielen von den Reagentien, deren Verhalten zu jenen in der ersten Abtheilung dieses Bandes angegeben worden ist, und wähle besonders diejenigen, durch welche die gefundenen Stoffe sich entschieden von andern ihnen ähnlichen unterscheiden. Nur erst, wenn auch diese Versuche das gefundene Resultat bestätigen, kann man von der Richtigkeit desselben überzeugt sein. Dies gilt von den qualitativen Untersuchungen aller Substanzen überhaupt. Für Anfänger treten hierbei oft einige Schwierigkeiten ein, wenn die gegebenen Substanzen nicht rein, sondern mit geringen Mengen anderer Stoffe verunreinigt sind, wodurch das Verhalten der Reagentien etwas verändert werden kann.

V. *Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die im Wasser ganz unlöslich oder wenigstens sehr schwerauflöslich sind, hingegen in Säuren sich auflösen lassen, und die nur aus einer Base, verbunden mit einer Säure, oder einem Metalle, verbunden mit einem nicht metallischen Körper, bestehen, deren Bestandtheile sich aber unter denen befinden, die S. 476. aufgeführt worden sind.*

Zu diesen Verbindungen gehört eine grofse Anzahl von Salzen, namentlich fast alle neutrale Salze, welche die Phosphorsäure, Arseniksäure, die Kohlensäure, und auch die Borsäure mit den Erden und den eigentlichen Metalloxyden, also den Basen von No. 4. bis No. 25.,

bilden; ferner gehören hierher die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der Basen von No. 9. bis No. 25. und von No. 6., so wie einige Verbindungen des Fluors mit Metallen.

Hat man gefunden, dafs die zu untersuchende Verbindung in Wasser, selbst wenn sie damit gekocht worden ist, ganz unlöslich oder wenigstens sehr schwerlöslich ist, so gielst man das Wasser ab, und sucht sie durch eine Säure aufzulösen. In den meisten Fällen eignet sich hierzu am besten Chlorwasserstoffsäure. Die meisten der in Wasser unlöslichen Salze lösen sich in Chlorwasserstoffsäure auf, besonders wenn sie damit etwas erwärmt werden. Auch einige im Wasser unlösliche oder schwerlösliche Schwefelmetalle werden von Chlorwasserstoffsäure unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, namentlich Schwefelcalcium, Schwefeleisen, Schwefelmangan; im gepulverten Zustande lösen sich auch Schwefelzink und selbst Schwefelnickel, Schwefelkobalt und andere Schwefelmetalle (S. 368.) in Chlorwasserstoffsäure auf, wenn sie damit erhitzt werden. Auch einige im Wasser unlösliche Fluormetalle werden durch Chlorwasserstoffsäure gelöst.

In den Fällen, wo das zu untersuchende Salz Quecksilberoxydul, Silberoxyd oder Bleioxyd zur Base hat, wendet man statt der Chlorwasserstoffsäure Salpetersäure an; auch bedient man sich der Salpetersäure zur Zersetzung der meisten Schwefelmetalle.

Einige wenige Verbindungen, wie Quecksilberchlorür und Schwefelquecksilber, müssen mit Königswasser behandelt werden, von welchem beim Erhitzen das erstere aufgelöst, und das letztere zersetzt wird; auch ist in vielen Fällen die Anwendung des Königswassers zur Zersetzung der meisten Schwefelmetalle der Anwendung der Salpetersäure noch vorzuziehen.

1) *Gang der Analyse, um die Base oder das Metall zu finden.*

A. Die mit Wasser verdünnte saure Auflösung des unlöslichen Salzes wird zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so gehört die Base zu denen von No. 14. bis No. 25., und ist entweder Eisenoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd oder Antimonoxyd. Um diese von einander zu unterscheiden, befolgt man dieselbe Anleitung, die S. 477. bis S. 480. gegeben worden ist. Hierbei ist zu bemerken, dafs, wenn Arseniksäure in dem unlöslichen Salze enthalten ist, auch diese aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik gefällt wird. Es ist indessen in den meisten Fällen leicht, durch Schwefelwasserstoffgas das aus der sauren Auflösung fällbare Metalloxyd früher zu fällen, als die Arseniksäure. Die Arseniksäure wird durch Schwefelwasserstoffgas erst nach längerer Zeit und nur durch Erhitzen schneller gefällt (S. 288.); die Oxyde hingegen werden früher und mit eigenthümlicher Farbe niedergeschlagen, so dafs man diese gefällten Schwefelmetalle schnell filtriren, und dann die abfiltrirte Flüssigkeit, die stark nach Schwefelwasserstoffgas riechen mufs, aufkochen kann, um zu sehen, ob dadurch noch ein Niederschlag von Schwefelarsenik bewirkt wird. Zur Bestätigung mufs man dann nie unterlassen das unlösliche Salz auf Arseniksäure durch das Löthrohr auf die Weise, wie es oben S. 291. angeführt worden ist, zu prüfen.

B. Entsteht in der sauren Auflösung des Salzes kein Niederschlag durch Schwefelwasserstoffwasser, gehört also die Base nicht zu denen von No. 14. bis No. 25., so übersättigt man die saure Auflösung durch Ammo-

niak und setzt dann Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu. Entsteht dadurch ein schwarzer Niederschlag, oder ist schon bei Uebersättigung der Auflösung durch Ammoniak ein Niederschlag entstanden, der durch Hinzufügung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak schwarz wird, so gehört die Base zu denen von No. 11. bis No. 13., und ist entweder Eisenoxydul, Nickeloxyd oder Kobaltoxyd. Um zu sehen, welche von diesen Basen im Salze enthalten sei, prüft man kleine Quantitäten des festen Salzes vor dem Löthrohr, wodurch besonders Kobaltoxyd leicht entdeckt wird (S. 71.), hingegen Eisenoxydul und Nickeloxyd sich etwas schwerer unterscheiden lassen. Hat man hinsichtlich dieser beiden Oxyde durch das Löthrohr kein sicheres Resultat erhalten, so prüft man etwas der sauren Auflösung des Salzes durch Kaliumeisencyanürauflösung (S. 77.).

Hat der durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkte Niederschlag eine fleischrothe, die dem Schwefelmangan eigenthümliche, Farbe, oder ist schon durch die Uebersättigung mit Ammoniak ein Niederschlag entstanden, der durch Hinzufügung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak jene fleischrothe Farbe erhält, so ist die Base des Salzes Manganoxydul.

Ist hingegen durch Uebersättigung der sauren Flüssigkeit des Salzes vermittelst Ammoniaks ein weifser Niederschlag entstanden, der durch Hinzufügung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak seine Farbe nicht verändert, so ist die Base entweder Zinkoxyd oder Thonerde; indessen auch Talkerde, Kalkerde, Strontianerde und Baryterde können durch Ammoniak gefällt worden sein, wenn sie im unlöslichen Salze mit Phosphorsäure, oder selbst auch mit Borsäure, oder einige ihrer Metalle mit Fluor verbunden sind. Um diese Substanzen von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Die Gegenwart des Zinkoxyds erkennt man, wenn etwas des festen unlöslichen Salzes, mit Soda gemengt,

durch die innere Flamme des Löthrohrs auf Kohle erhitzt, oder auch mit Kobaltsolution befeuchtet (S. 66.), erhitzt wird. Uebrigens, wenn die Menge des Ammoniaks, das zur Sättigung der sauren Auflösung des Salzes angewandt wurde, grofs ist, so wird der dadurch entstehende Niederschlag wieder zu einer klaren Flüssigkeit aufgelöst, in welcher Schwefelwasserstoff-Ammoniak indessen einen weifsen Niederschlag von Schwefelzink, der unlöslich im Kali und Ammoniak ist, hervorbringt.

Die Gegenwart der Thonerde erkennt man, wenn etwas des festen Salzes, mit Kobaltsolution befeuchtet, durch das Löthrohr erhitzt wird (S. 43.); ferner auch daran, dafs der durch Uebersättigung mit Ammoniak in der sauren Flüssigkeit entstandene Niederschlag im Uebermaafse einer Auflösung von Kali auflöslich ist (S. 41.). Auch wenn zu diesem Niederschlage Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt worden ist, so löst ihn ein Uebermaafs von Kali auf.

Die Gegenwart der Strontianerde und Baryterde erkennt man daran, dafs in der mit vielem Wasser verdünnten sauren Auflösung des Salzes verdünnte Schwefelsäure einen weifsen Niederschlag hervorbringt. Um diese beiden Basen von einander zu unterscheiden, setzt man zu der mit Wasser verdünnten sauren Flüssigkeit Kieselfluorwasserstoffsäure, wodurch nach einiger Zeit ein Niederschlag entsteht, wenn Baryterde vorhanden ist; hingegen, wenn Strontianerde die Base ist, so wird nichts gefällt.

Die Anwesenheit der Kalkerde entdeckt man, wenn man zu der concentrirten sauren Auflösung des Salzes erst Schwefelsäure und dann Alkohol setzt. Entsteht dann ein weifser Niederschlag, so kann man mit Bestimmtheit auf die Gegenwart der Kalkerde schliefsen, wenn man sich vorher überzeugt hat, dafs Baryterde oder Strontianerde nicht vorhanden sind.

Die Gegenwart der Talkerde in den festen im Was-

ser unlöslichen Salzen kann man am besten durch das Löthrohr vermittelst Kobaltsolution entdecken (S. 39.). Man wird schon darauf geleitet, dafs Talkerde die Base im Salze sei, wenn man sich überzeugt hat, dafs von den andern erdigen Basen keine vorhanden ist.

C. Entsteht nun in der sauren Auflösung des Salzes kein Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas, entsteht ferner kein Niederschlag durch Uebersättigung der sauren Auflösung vermittelst Ammoniaks und durch Hinzufügen von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so setzt man zu einem Theile der sauren, mit Wasser verdünnten Auflösung des Salzes eine Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron. Entsteht nun, nachdem die Auflösung mit dem Alkali übersättigt worden ist, entweder sogleich oder doch nach längerem Kochen ein Niederschlag, so ist die Base eine unter denen von No. 7. bis No. 4., entweder Talkerde, Kalkerde, Strontianerde oder Baryterde.

Um diese von einander zu unterscheiden, setzt man zu der sauren oder verdünnten Auflösung des Salzes ein wenig verdünnte Schwefelsäure, oder besser die Auflösung von schwefelsaurem Kali. Entsteht dadurch sogleich ein Niederschlag, so ist die Base entweder Strontianerde oder Baryterde. — Die Gegenwart der letzteren erkennt man, wenn in einem andern Theile der sauren verdünnten Auflösung des Salzes durch Kieselfluorwasserstoffsäure ein weifser Niederschlag nach einiger Zeit erzeugt wird.

Die Kalkerde erkennt man darauf, wenn jene Basen nicht zugegen sind, daran, dafs in der Auflösung, nachdem eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak hinzugesetzt und sie mit Ammoniak gesättigt worden ist, durch Auflösungen oxalsaurer Salze ein weifser Niederschlag entsteht (S. 32.).

Geschieht dies nicht, so setzt man zu derselben Flüssigkeit, in welcher durch eine Auflösung eines oxalsauren

Salzes die Abwesenheit der Kalkerde gefunden wurde, phosphorsaures Natron hinzu. Entsteht nun ein weifser Niederschlag, ungeachtet freies Ammoniak in der Flüssigkeit vorhanden ist, so kann man von der Gegenwart der Talkerde überzeugt sein (S. 37.).

D. Auf Alkalien braucht man die im Wasser unlösliche Verbindung fast nicht zu untersuchen, da diese mit den Säuren, von denen hier die Rede ist, nur im Wasser auflösliche Verbindungen geben.

2) *Gang der Analyse, um die Säure oder den nicht metallischen Körper zu finden.*

Man übergiefst zuerst etwas des trocknen Salzes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wobei sich die Kohlensäure durch Entwickelung eines geruchlosen Gases unter Brausen zu erkennen giebt. Ist ein im Wasser unlösliches kohlensaures Salz nicht gepulvert, sondern in festen Stücken, so entwickelt sich oft das Kohlensäuregas erst dann, wenn das Ganze erwärmt wird; auch darf die angewandte Säure nicht zu concentrirt sein. Entwickelt sich durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure unter Brausen ein Gas, das den bekannten Geruch des Schwefelwasserstoffgases hat, so ist Schwefel, verbunden mit einem Metalle, in der zu untersuchenden Verbindung enthalten.

Man prüfet darauf die unlösliche Verbindung auf glühenden Kohlen auf Salpetersäure, die nur dann im Salze enthalten sein kann, wenn dieses ein basisches ist, und vor dem Löthrohr auf Kohle auf Arseniksäure, deren Gegenwart man indessen schon bei den Versuchen, die Base des Salzes zu finden, entdeckt hat.

Man untersucht darauf, ob die Verbindung, mit Schwefelsäure in einem Platintiegel übergossen und erwärmt,

das Glas ätzt, wodurch man sich von der Gegenwart eines Fluormetalles überzeugt; oder ob sie, mit Schwefelsäure und Alkohol übergossen, wenn dieser angezündet wird, der Flamme desselben eine grüne Farbe mittheilt, wodurch sich die Gegenwart der Borsäure zeigt.

Man löset einen Theil der Verbindung in Salpetersäure, wenn es möglich ist in der Kälte, auf, und setzt zu der mit Wasser verdünnten sauren Auflösung etwas einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyde. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist die zu untersuchende Substanz eine Chlorverbindung. Wenn aber die zu untersuchende Substanz sich nur durch Königswasser auflösen läfst, wie Quecksilberchlorür, so kann die Gegenwart der Chlorverbindung auf diese Weise nicht gefunden werden. Man mufs dann die Verbindung mit einer Auflösung von Kali, welche kein Chlorkalium enthalten darf, erhitzen, und den hierbei entstehenden schwarzen Niederschlag von Quecksilberoxydul abfiltriren. In der abfiltrirten Flüssigkeit findet man darauf nach Uebersättigung vermittelst Salpetersäure durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd die Gegenwart der Chlorverbindung.

Man übergiefst einen Theil der Verbindung mit Salpetersäure und erhitzt das Ganze. Entsteht dadurch eine Einwirkung unter Entweichen von gelbrothen Dämpfen der salpetrichten Säure und unter Abscheidung von Schwefel, der sich aber nicht im Anfange, sondern erst bei fortgesetztem Digeriren mit Salpetersäure, mit seiner charakteristischen gelben Farbe zu erkennen giebt; bewirkt dann ferner die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit einen weifsen unlöslichen Niederschlag durch Hinzufügung einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde, so ist die Verbindung ein Schwefelmetall. Nur wenn die Verbindung Schwefelquecksilber ist, mufs man statt der Salpetersäure Königswasser nehmen, denn von jener allein

wird es nicht angegriffen; in diesem Falle entwickelt sich nicht salpetrichte Säure, sondern Chlor. Ist die Verbindung Schwefelzinn oder Schwefelantimon oder Schwefelblei, so erhält man durch Digestion mit Salpetersäure, aufser abgeschiedenem Schwefel, noch Zinnoxyd und Antimonoxyd oder schwefelsaures Bleioxyd. In ersteren beiden Fällen mufs zur Zersetzung der Schwefelverbindung ebenfalls Königswasser, statt Salpetersäure, angewendet werden.

Endlich setzt man zu der mit Wasser verdünnten Auflösung des Salzes in Chlorwasserstoffsäure eine Auflösung von Chlorbaryum, oder zu der salpetersauren Auflösung des Salzes eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde. Entsteht dadurch ein weifser unlöslicher Niederschlag, so ist die Säure des Salzes Schwefelsäure, die in dem Salze vorzüglich nur dann enthalten sein kann, wenn dieses ein basisches ist.

Wenn nun durch die angeführten Versuche die Säure nicht gefunden worden ist, so mufs Phosphorsäure in der Verbindung zugegen sein. Die Gegenwart derselben, vorzüglich in unlöslichen Verbindungen, ist schwerer als die aller anderer Säuren zu entdecken. Es ist deshalb durchaus nothwendig, mehrere Versuche anzustellen, um sich von der Anwesenheit dieser Säure zu überzeugen. — Enthält die zu untersuchende Verbindung ein Metalloxyd, das aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, oder aus der mit Ammoniak gesättigten oder übersättigten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt werden kann, und also entweder eins unter denen von No. 15. bis No. 25., oder eins unter denen von No. 9. bis No. 14. ist, so fället man das Oxyd durch Schwefelwasserstoffwasser, oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak, und findet in der filtrirten Flüssigkeit die Gegenwart der Phosphorsäure auf die Weise, wie es S. 223. gezeigt worden ist. — Ist die Phosphorsäure an eine Erde gebunden, so ist ihre Gegenwart noch schwe-

rer zu entdecken. Ist die Erde Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, oder auch Talkerde, so kann man, wenn man sich von der Abwesenheit der Arseniksäure und Borsäure, so wie von der eines Fluormetalles überzeugt hat, sehr gut auf die Anwesenheit der Phosphorsäure schliefsen, wenn die Verbindung in der chlorwasserstoffsauren Auflösung durch Ammoniak weifs gefällt wird, nachdem man gesehen hat, dafs sie kein durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällbares Metalloxyd enthält (S. 221.). — Am schwierigsten ist indessen die Gegenwart der Phosphorsäure zu entdecken, wenn sie mit Thonerde verbunden ist, weil sich die phosphorsaure Thonerde gegen die meisten Reagentien so wie reine Thonerde verhält (S. 222.). Um die Gegenwart der Phosphorsäure in der phosphorsauren Thonerde zu entdecken, verfährt man so, wie es S. 222. angegeben worden ist. — Man mufs hierbei nie unterlassen, die Anwesenheit der Phosphorsäure durch das Löthrohr zu entdecken suchen, auf die Weise, wie es oben S. 227. gezeigt worden ist.

VI. *Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die im Wasser und in Säuren entweder ganz unlöslich oder wenigstens sehr schwer auflöslich sind, und die nur aus einer Base, verbunden mit einer Säure, oder aus einem Metalle, verbunden mit einem nicht metallischen Körper, bestehen, deren Bestandtheile sich aber unter denen befinden, die S. 476. aufgeführt worden sind.*

Zu diesen Verbindungen, welche in Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und selbst in Königswasser unlöslich oder schwerlöslich sind, können nur folgende gehören:

schwefelsaure Baryterde, schwefelsaure Strontianerde, schwefelsaure Kalkerde, schwefelsaures Bleioxyd, Chlorsilber, sehr viele saure phosphorsaure, und einige saure arseniksaure Oxyde, wenn sie stark geglüht worden sind.

Was diese letztern betrifft, so können sie nur durch Sieden mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt werden (S. 218.); sie werden dann im Wasser auflöslich, wenn die Base nicht Baryterde, Strontianerde, Kalkerde oder Bleioxyd ist. Man erkennt sie, indem man eine Probe davon durch das Löthrohr auf Arseniksäure und auch auf Phosphorsäure untersucht, wodurch sich Arseniksäure leichter als Phosphorsäure entdecken läfst.

Was die übrigen Verbindungen betrifft, so haben sie alle eine weifse Farbe; nur das Chlorsilber kann oft eine grauschwarze, und im geschmolzenen Zustande eine gelbliche Farbe haben. Man unterscheidet das Chlorsilber und das schwefelsaure Bleioxyd von der schwefelsauren Kalkerde, der schwefelsauren Strontianerde und der schwefelsauren Baryterde dadurch, dafs erstere, am besten im zerkleinerten Zustande, mit etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak übergossen, sogleich schwarz werden. Die einzelnen Verbindungen unterscheidet man dann folgendermafsen:

Man erhitzt eine kleine Quantität der zu untersuchenden Verbindung in einer kleinen Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, ein wenig über einer kleinen Spirituslampe. Schmilzt die Verbindung leicht, so ist sie Chlorsilber; bleibt sie unverändert, so ist sie schwefelsaures Bleioxyd. Um die gefundenen Resultate zu prüfen, untersucht man darauf noch die Substanz durch das Löthrohr auf Silber oder Blei (S. 113. und S. 87.).

Bleibt die Substanz beim Uebergiefsen mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak unverändert, so hat sie zur Base Kalkerde, Strontianerde oder Baryterde, an

Schwefelsäure gebunden. Diese sind schwerer zu unterscheiden. Man kocht die Verbindung im gepulverten Zustande mit Wasser, filtrirt sie darauf, und theilt die abfiltrirte Flüssigkeit in zwei Theile. Zu dem einen Theile setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum; zu dem andern eine Auflösung eines oxalsauren Salzes. Entsteht in beiden Fäll ein weifser Niederschlag, und bleibt der erstere in Säuren unauflöslich, so ist die Substanz schwefelsaure Kalkerde.

Wird durch's Kochen der Substanz mit Wasser nichts aufgelöst, so kocht man sie im gepulverten Zustande mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron. Man filtrirt darauf, übersättigt die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, und setzt, nachdem sie mit Wasser verdünnt worden ist, eine Auflösung von Chlorbaryum hinzu. Entsteht dadurch ein unlöslicher Niederschlag, so ist die Verbindung entweder schwefelsaure Strontianerde oder schwefelsaure Baryterde. Um diese beiden von einander zu unterscheiden, übergiefst man das, was beim Kochen mit der Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron ungelöst zurückgeblieben ist, mit Chlorwasserstoffsäure, filtrirt den Rückstand ab, dampft die filtrirte Flüssigkeit ein, übergiefst sie mit Alkohol und zündet denselben an. Brennt er mit einer carminrothen Flamme, so ist die Substanz schwefelsaure Strontianerde. Ist dies nicht der Fall, so ist sie schwefelsaure Baryterde. — Man kann auch die filtrirte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzen. Entsteht dadurch nach einer Weile ein Niederschlag, so rührt er von Baryterde her; entsteht keiner, so ist die zu untersuchende Substanz schwefelsaure Strontianerde.

VII. *Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die im Wasser leicht löslich sind, und deren Bestandtheile sich unter denen befinden, die S. 476. aufgeführt worden sind.*

Die qualitative Analyse von Verbindungen, welche mehrere Bestandtheile enthalten, ist bei weitem schwieriger, als die der einfacher zusammengesetzten Substanzen. Bei diesen Analysen ist ein systematischer Gang der Untersuchung durchaus nothwendig, weil man sonst sehr leicht einen oder mehrere Bestandtheile in der Verbindung übersehen kann. Es ist sehr schwierig, eine Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen zu geben, wenn man in diesen alle Stoffe annehmen wollte, die man bis jetzt entdeckt hat; auch würde eine solche Anleitung, wenn man sie auch wirklich gäbe, dem praktischen Zweck durchaus nicht entsprechen, da dann die Beschreibung des Ganges der Untersuchung zu weitläufig und undeutlich sein würde, so dafs Anfänger dadurch könnten leicht verwirrt und abgeschreckt werden. Es scheint daher zweckmäfsiger zu sein, bei der Anleitung zur Untersuchung zusammengesetzter Verbindungen zuerst nur auf häufiger vorkommende Bestandtheile Rücksicht zu nehmen; erst später wird dann gezeigt werden, wie bei einem ähnlichen Gange der Untersuchung es auch möglich sei, seltener vorkommende Substanzen zu berücksichtigen.

Dies sind die Gründe, warum in den folgenden drei Abschnitten bei den Anleitungen zur Untersuchung zusammengesetzter Verbindungen in diesen nur die Bestandtheile angenommen werden, die S. 476. aufgeführt worden sind. Auch bei der Analyse zusammengesetzter Verbindungen ist die Untersuchung leichter, wenn diese sich

vollständig und leicht in Wasser auflösen, zu welcher Untersuchung in diesem Abschnitte eine Anleitung gegeben wird; schwieriger wird die Untersuchung, wenn die Verbindungen sich nur theilweise, oder auch gar nicht in Wasser auflösen.

1) *Gang der Analyse, um die Basen zu finden.*

A. Man macht die concentrirte Auflösung des Salzes im Wasser etwas sauer, was am besten durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure geschieht; nur wenn Silberoxyd, Quecksilberoxydul, oder auch eine grofse Menge von Bleioxyd vorhanden ist (was man daran sehen kann, dafs beim Hinzutröpfeln von Chlorwasserstoffsäure ein weifser Niederschlag entsteht), nimmt man verdünnte Salpetersäure. Zu dieser Auflösung setzt man so viel Schwefelwasserstoffwasser, dafs die Flüssigkeit deutlich danach riecht. Entsteht dadurch ein Niederschlag, vorzüglich wenn das Ganze erwärmt wird, so gehören die Basen zu denen von No. 15. bis No. 25.; das heifst, es können in der Verbindung enthalten sein: Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd und Antimonoxyd. Auch Eisenoxyd kann noch vorhanden sein, da bei der Gegenwart desselben aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas Schwefel gefällt wird. Bildet sich in der sauren Auflösung ein milchicht weifser Niederschlag von Schwefel, so ist Eisenoxyd von den Basen, die durch dies Reagens entdeckt werden können, ganz allein vorhanden. Es kann ferner noch Arseniksäure zugegen sein, doch dann kann die Verbindung als Basen nur Alkalien enthalten, wenn nicht viel einer freien Säure vorhanden ist. Giebt die sauer gemachte Auflösung der Verbindung mit Schwefelwasserstoffwas-

ser beim Erwärmen einen gelben Niederschlag, der sich im Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöst, so kann man sicher auf die Anwesenheit der Arseniksäure schliefsen, und bei neutralen Verbindungen auf die Abwesenheit von eigentlichen Metalloxyden und Erden, weil die Arseniksäure mit diesen im Wasser unlösliche Verbindungen bildet.

Man läfst den durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlag sich setzen, gieſst die Flüssigkeit so viel wie möglich davon ab, setzt zu dem Niederschlage etwas Ammoniak, und darauf Schwefelwasserstoff-Ammoniak im Ueberschufs. — Löst der Niederschlag sich vollständig darin auf, so können in der Verbindung Goldoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd und Antimonoxyd enthalten sein.

Die Auflösung im Schwefelwasserstoff-Ammoniak verdünnt man mit Wasser und zersetzt sie durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, so dafs die Flüssigkeit etwas sauer wird. Dadurch werden die Schwefelverbindungen, die aufgelöst sind, mit der ihnen eigenthümlichen Farbe gefällt, sind aber gemengt mit Schwefel, der durch Zersetzung des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks ausgeschieden wird und die Farbe des Niederschlags lichter macht. Sind indessen mehrere der Oxyde, deren Schwefelmetalle im Schwefelwasserstoff-Ammoniak löslich sind, zugegen, so unterscheidet man sie folgendermafsen:

Das Goldoxyd erkennt man leicht durch Bildung einer purpurrothen Färbung, wenn die reine Auflösung der zu untersuchenden Verbindung mit sehr vielem Wasser verdünnt und mit wenigen Tropfen einer Auflösung von Zinnchlorür, die durch freie Chlorwasserstoffsäure klar gemacht worden ist, versetzt wird (Seite 152.). — Auch erkennt man das Goldoxyd noch daran, dafs braunes metallisches Gold gefällt wird, wenn man zu der verdünnten reinen Auflösung eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul setzt.

Die Gegenwart des Zinnoxyduls wird daran erkannt, dafs die Verbindung in vielen Fällen durch eine grofse Menge Wasser nicht klar, sondern milchicht aufgelöst wird; vorzüglich aber erkennt man sie durch Bildung einer purpurrothen Färbung, wenn die reine Auflösung der Verbindung mit sehr vielem Wasser verdünnt worden ist, und eine verdünnte Goldauflösung hinzugesetzt wird.

Zinnoxyd und Antimonoxyd sind schwerer zu entdecken, wenn sie mit Metalloxyden zusammen vorkommen, deren Schwefelmetalle im Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich sind. Durch das Verhalten der gebildeten Schwefelmetalle vor dem Löthrohr, kann ihre Gegenwart dann noch am besten dargethan werden, so wie die des Antimonoxyds noch dadurch, dafs die chlorwasserstoffsaure Auflösung der Verbindung, mit vielem Wasser verdünnt, milchicht wird, wenn sie nicht zu viel freie Säure enthält. Ist hingegen nur eins dieser beiden Oxyde, und kein anderes Oxyd, dessen Schwefelmetall durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak aufgelöst wird, vorhanden, so erkennt man sie vorzüglich durch die eigenthümliche Farbe ihrer Schwefelmetalle.

Hat sich der, durch Schwefelwasserstoffwasser in der sauren Flüssigkeit entstandene Niederschlag im Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht völlig aufgelöst, oder ist durch dieses Reagens gar nichts von dem Niederschlage aufgelöst worden, was man daran sieht, dafs nach der Digestion und Verdünnung mit Wasser, in der von dem unauflöslichen Rückstand abfiltrirten Flüssigkeit durch überschüssig hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure, nur eine milchichte Trübung von ausgeschiedenem Schwefel und kein Niederschlag eines Schwefelmetalles hervorgebracht wird, oder noch leichter daran, dafs nach der Digestion mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, wenn einige Tropfen der filtrirten Flüssigkeit auf Platinblech über einer Spirituslampe abgedampft und dann geglüht werden, kein Rück-

stand auf dem Platin zurückbleibt, so können in der Verbindung noch Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd zugegen sein.

Man filtrirt den Niederschlag des Schwefelmetalles auf einem möglichst kleinen Filtrum und süfst ihn aus; darauf erwärmt man ihn mit reiner Salpetersäure. Es ist in den meisten Fällen bei qualitativen Untersuchungen nicht nöthig, den Niederschlag vorher vom Filtrum zu trennen; man kann ihn mit dem Filtrum, wenn dieses nicht aus zu grobem Papier besteht, mit Salpetersäure in einem gewöhnlichen Probiergläschen digeriren. In der Hitze werden die Schwefelmetalle durch die Salpetersäure zersetzt; das Metall oxydirt sich und löst sich auf, und es scheidet sich Schwefel ab, dessen Farbe durch längere Digestion gelb wird. Ist dies geschehen, so filtrirt man die Flüssigkeit vom unaufgelösten Schwefel.

Eine Ausnahme hiervon macht das Schwefelquecksilber, wovon fast nichts durch Salpetersäure aufgelöst wird, wenn diese nicht stark ist. Es bleibt mit der ihm in diesem Falle eigenthümlichen Farbe, die schwarz ist, zurück. Man untersucht es vor dem Löthrohr, und erkennt sehr leicht dadurch die Gegenwart des Quecksilbers, welches als Oxyd oder als Oxydul in der Verbindung enthalten sein kann. Ist es als Oxyd vorhanden, so sublimirt sich das erhaltene Schwefelquecksilber in einer kleinen Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, unverändert. Ist es als Oxydul vorhanden, so zeigen sich zu gleicher Zeit neben sublimirtem Schwefelquecksilber noch Quecksilberkügelchen. — Es kann ferner noch etwas schwefelsaures Bleioxyd zurückbleiben, wenn Bleioxyd in der Verbindung, und daher Schwefelblei unter den Schwefelmetallen zugegen ist. Indessen ist doch der gröfsere Theil des Bleioxyds aufgelöst, wenn die Digestion mit Salpetersäure nicht zu lange gedauert hat.

In der vom Schwefel abfiltrirten Auflösung zeigt Ammoniak, im Uebermaafs hinzugesetzt, durch eine blaue Färbung der Flüssigkeit die Gegenwart des Kupferoxyds an. — Setzt man zu einem andern Theile der Flüssigkeit etwas Chlorwasserstoffsäure, und entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, der nicht durch Verdünnung mit vielem Wasser, wohl aber durch Hinzufügung von Ammoniak verschwindet, so ist Silberoxyd in der Verbindung, was man schon gleich im Anfange der Untersuchung, wenn die Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht wird, bemerkt. — Zu einem andern Theile der verdünnten Flüssigkeit setzt man etwas verdünnte Schwefelsäure; entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist Bleioxyd in der Verbindung, dessen Gegenwart in concentrirten Auflösungen sich ebenfalls gleich im Anfange der Untersuchung beim Hinzusetzen von Chlorwasserstoffsäure an dem entstehenden weifsen Niederschlage erkennen läfst. — Man verdampft einen andern Theil der Flüssigkeit in einer sehr kleinen Porcellanschale, um den gröfseren Theil der Salpetersäure zu entfernen, und setzt dann viel Wasser hinzu; entsteht dadurch eine milchichte Trübung, so ist Wismuthoxyd in der Verbindung zugegen. — Die Gegenwart des Cadmiumoxyds in der Verbindung erkennt man, wenn man den Niederschlag der Schwefelmetalle, mit Soda gemengt, auf Kohle mit der innern Flamme des Löthrohrs behandelt. Es zeigt sich dann ein brauner Anflug, der nicht verwechselt werden mufs mit dem, der durch Blei- und Wismuthverbindungen unter ähnlichen Umständen hervorgebracht wird (S. 83.).

B. Die Flüssigkeit, die von dem Niederschlage der Schwefelmetalle getrennt ist, welche aus der sauer gemachten Auflösung der Verbindung durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt worden sind, wird eben so behandelt, als wenn in dieser sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag hervorgebracht worden wäre.

Zuerst indessen mufs man im ersten Falle untersuchen, ob in ihr noch feuerbeständige Basen enthalten sind. Es werden deshalb einige Tropfen davon auf Platinblech verdampft und dann (das Abgedampfte) geglüht. Zeigt sich kein feuerbeständiger Rückstand, so sind keine feuerbeständige Basen mehr in der Flüssigkeit, zeigt sich indessen ein Rückstand, so fährt man in der Untersuchung fort, und übersättigt die Auflösung durch Ammoniak; darauf setzt man zu der ammoniakalischen Flüssigkeit Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu. Durch den entstandenen Niederschlag kann man auf die Gegenwart des Eisenoxyds, des Eisenoxyduls, des Nickeloxyds, des Kobaltoxyds, des Zinkoxyds, des Manganoxyduls und der Thonerde schliefsen.

Man filtrirt den erhaltenen Niederschlag und süfst ihn mit Wasser aus, zu welchem einige Tropfen Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt worden sind. Darauf digerirt man ihn mit dem Filtrum in einem kleinen Probiergläschen mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure so lange, bis das Ganze nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; die Flüssigkeit wird dann abfiltrirt und mit etwas Salpetersäure erhitzt. Wird der Niederschlag nicht vollständig durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt und aufgelöst, was der Fall ist, wenn unter den durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällten Schwefelmetallen Schwefelnickel oder Schwefelkobalt enthalten ist, so digerirt man ihn gleich mit Salpetersäure, oder fügt nach dem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure noch Salpetersäure hinzu.

Zu der sauren Auflösung setzt man Ammoniak im Uebermaafs, filtrirt den erhaltenen Niederschlag und süfst ihn aus; er kann Eisenoxyd und Thonerde enthalten. Sieht er weifs aus, so besteht er aus Thonerde allein; sieht er braun aus, so können beide Basen zugegen sein. Um dies bestimmt zu wissen, löst man ihn mit dem Filtrum in etwas Chlorwasserstoffsäure auf, filtrirt die Auf-

lösung, und setzt dann eine Auflösung von reinem Kali im Uebermaafs hinzu. Hierdurch wird das Eisenoxyd gefällt, die Thonerde aber bleibt aufgelöst. Zu der filtrirten Auflösung setzt man eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, wodurch ein weifser Niederschlag entsteht, wenn Thonerde in der Verbindung enthalten ist. Das gefundene Eisenoxyd kann als Oxyd oder als Oxydul in der Verbindung zugegen gewesen sein; setzt man zu einer reinen Auflösung der zu untersuchenden Verbindung eine Goldauflösung, und wird dadurch Gold metallisch als braunes Pulver gefällt, so ist dies ein Beweis für die Gegenwart des Eisenoxyduls.

Ist die Flüssigkeit, welche von dem Niederschlage, der durch Ammoniak entstand, abfiltrirt wird, blau gefärbt, so kann man auf die Gegenwart des Nickeloxyds, und ist sie schwach rosenroth gefärbt, auf die Gegenwart des Kobaltoxyds in der Verbindung schliefsen. Das Kobaltoxyd läfst sich übrigens, selbst in den kleinsten Quantitäten, und wenn es auch mit vielen andern Oxyden gemengt ist, sehr leicht durch das Löthrohr dadurch erkennen, dafs es dem Phosphorsalze und dem Borax in der innern und äufsern Flamme eine intensiv blaue Farbe mittheilt (S. 71.).

Die ammoniakalische Flüssigkeit wird mit einer Auflösung von reinem Kali versetzt. Entsteht dadurch ein heller apfelgrüner Niederschlag, so ist in der Verbindung Nickeloxyd; ist er anders gefärbt, und wird er, der Luft ausgesetzt, braun, so ist noch Manganoxydul darin enthalten, von dessen Gegenwart man sich sehr leicht durch das Löthrohr überzeugt (S. 60.). — Die Flüssigkeit, die von dem Niederschlage abfiltrirt worden ist, der durch Kali entstand, wird mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird auf der Löthrohrkohle etwas geröstet, und dann durch das Löthrohr sehr leicht auf Kobaltoxyd, Zinkoxyd und Manganoxydul geprüft.

C. Es ist nun noch die Flüssigkeit zu untersuchen, die von dem Niederschlage abfiltrirt wurde, der durch Schwefelwasserstoff - Ammoniak entstand, nachdem die sauer gemachte Auflösung der Verbindung durch Ammoniak übersättigt wurde. Man untersucht sie zuerst, ob sie überhaupt noch feuerbeständige Basen enthält; dies geschieht dadurch, dafs man einige Tropfen davon auf Platinblech abdampft, und die abgedampfte Masse glüht. Zeigt sich kein Rückstand, so braucht man die Untersuchung auf feuerbeständige Basen nicht weiter fortzusetzen, weil dann in der Flüssigkeit keine mehr enthalten sind; zeigt sich aber ein Rückstand, so können in der Flüssigkeit noch Talkerde, Kalkerde, Strontianerde, Baryterde, Natron und Kali zugegen sein.

Man übersättigt die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, um das überschüssig hinzugesetzte Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu zerstören; darauf erwärmt man sie so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, und filtrirt den ausgeschiedenen, fein zertheilten Schwefel davon ab. Hierauf setzt man zur Flüssigkeit eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, so dafs dies im Ueberschufs vorhanden ist, und erwärmt sie etwas damit, um das freie Kohlensäuregas zu verjagen. Der dadurch bewirkte Niederschlag kann Kalkerde, Strontianerde und Baryterde enthalten.

Man löst ihn in Chlorwasserstoffsäure auf, und setzt zu einem Theile der Auflösung einen oder einige Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure, oder besser, etwas einer ziemlich verdünnten Auflösung von schwefelsaurem Kali. Entsteht dadurch sogleich ein Niederschlag, so können alle drei Erden vorhanden sein; trübt sich aber die Flüssigkeit erst nach sehr langer Zeit, so ist blofs Kalkerde vorhanden. Im erstern Falle setzt man darauf zu diesem Theile der verdünnten Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure in einem sehr kleinen Ueberschufs hinzu, erwärmt das Ganze und filtrirt den Niederschlag. Zu der filtrir-

ten Flüssigkeit bringt man Ammoniak, um sie etwas damit zu übersättigen, und fügt darauf eine Auflösung von Oxalsäure oder von einem oxalsauren Salze hinzu. Erhält man dadurch eine weifse Fällung, wenigstens nach einiger Zeit, so ist Kalkerde vorhanden, entsteht aber kein Niederschlag, so kann man von der Abwesenheit dieser Erde überzeugt sein.

Der durch Schwefelsäure entstandene Niederschlag kann aus Baryterde oder Strontianerde, oder aus beiden Erden zusammen bestehen, und auch noch Kalkerde enthalten, wenn die Gegenwart derselben sich in der abfiltrirten Flüssigkeit gezeigt hat; er ist hingegen frei davon, wenn darin keine Kalkerde gefunden ist. Um dies zu untersuchen, wird ein anderer Theil der chlorwasserstoffsauren Auflösung der Erden mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt. Entsteht dadurch nach einiger Zeit eine Fällung, so wird dadurch die Gegenwart der Baryterde angezeigt. Die Flüssigkeit wird darauf von dem erhaltenen Niederschlage getrennt und mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali versetzt. Entsteht dadurch sogleich ein Niederschlag, so war neben der Baryterde auch noch Strontianerde zugegen, welche allein oder mit Kalkerde vorhanden ist, wenn Kieselfluorwasserstoffsäure die Abwesenheit der Baryterde angezeigt hat.

Wenn Kalkerde, Strontianerde oder Baryterde durch kohlensaures Ammoniak gefällt worden sind, so können in der davon abfiltrirten Flüssigkeit noch Talkerde, Natron und Kali zugegen sein, was auch der Fall sein kann, wenn durch die Auflösung des kohlensauren Ammoniaks keine Fällung in der chlorwasserstoffsauren Auflösung erfolgt ist. Im ersteren Fall mufs man wiederum die Vorsicht nicht versäumen, einige Tropfen von der Flüssigkeit, die von den kohlensauren Erden abfiltrirt worden ist, auf Platinblech zu verdampfen, und den abgedampften Rückstand zu glühen, um zu sehen, ob ein

feuerbeständiger Rückstand bleibt oder nicht; denn im letztern Falle braucht die Untersuchung auf feuerbeständige Basen nicht weiter fortgesetzt zu werden.

Um nun die Gegenwart der beiden feuerbeständigen Alkalien, und auch die der Talkerde zu finden, setzt man zu einem Theil der Flüssigkeit eine Auflösung von phosphorsaurem Natron. Entsteht dadurch nach einiger Zeit ein weifser Niederschlag, so ist zwar dadurch die Anwesenheit der Talkerde bewiesen, aber neben derselben kann auch noch Kali und Natron zugegen sein.

Ist indessen Talkerde nicht vorhanden, und ist deshalb keine Fällung erzeugt worden, so verdampft man den andern Theil der Flüssigkeit, zu welcher man kein phosphorsaures Natron gesetzt hat, bis zur Trocknifs, und glüht den erhaltenen Rückstand in einem kleinen Porcellantiegel so lange, bis keine ammoniakalische Salze mehr verflüchtigt werden; darauf löst man den gröfsten Theil des geglühten Rückstandes, aber nicht den ganzen, in sehr wenigem Wasser auf, setzt etwas Alkohol zur Flüssigkeit hinzu, und versetzt sie dann mit einer spirituösen Auflösung von Platinchlorid. Entsteht dadurch ein hellgelber Niederschlag, so ist Kali in der Verbindung enthalten. Bildet sich aber dadurch kein Niederschlag, so mufs Natron vorhanden sein, wenn man sich nämlich vorher von der Abwesenheit der Talkerde überzeugt hat, und doch weifs, dafs in der von den kohlensauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit noch feuerbeständige Bestandtheile enthalten sind.

Hat man indessen durch Platinchlorid die Gegenwart des Kali's gefunden, so kann noch neben demselben Natron vorhanden sein. Dies kann man jedoch, selbst bei einer überwiegenden Menge von Kali, sehr leicht entdecken, wenn man den kleinen Rest des noch nicht untersuchten geglühten Rückstandes auf Platindraht der Einwirkung der Löthrohrflamme unterwirft. Wird dann die äufsere Flamme des Löthrohrs violett gefärbt, so ist nur

Kali zugegen; ist sie aber stark gelb gefärbt, so ist entweder Natron allein, oder Natron und Kali zugleich darin enthalten, was sich dann schon durch die Wirkung des Platinchlorids ergiebt. Es ist schon S. 12. angeführt worden, dafs unter gewissen Umständen Platindraht allein der Löthrohrflamme eine schwach gelbliche Färbung ertheilen kann.

Ist indessen in der von den kohlensauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit wirklich Talkerde enthalten, wovon man sich durch die Auflösung des phosphorsauren Natrons leicht überzeugt, so ist die fernere Untersuchung schwieriger. Man wendet dann den andern Theil der chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit an, zu welcher nicht phosphorsaures Natron hinzugesetzt worden ist. Wenn man bestimmt weifs, dafs die Basen in der zu untersuchenden Substanz als Chlormetalle, oder als salpetersaure Salze vorhanden sind, was man durch den andern Theil der Analyse, durch welchen die Säure gefunden wird, erfährt, und wenn auch durch die Analyse selbst nur Chlorwasserstoffsäure, oder Salpetersäure, aber keine Schwefelsäure hinzugekommen ist, so hat man nur nöthig, die zu untersuchende Flüssigkeit in einer Porcellanschale bis zur Trocknifs abzudampfen, und den Rückstand stark und anhaltend beim Zutritt der Luft in einem kleinen Platintiegel, oder, bei Gegenwart salpetersaurer Salze, in einem kleinen Porcellantiegel zu glühen. Im letztern Falle kann man die Zerstörung der Salpetersäure befördern, wenn man zu dem geschmolzenen Salze vorsichtig allmählig etwas von einer organischen Materie, die aber keine feuerbeständige Bestandtheile enthalten darf, hinzufügt, wodurch eine Verpuffung entsteht. Nach dem Glühen wird die zu untersuchende Masse mit Wasser behandelt. Bestand sie vor dem Glühen nur aus Chlormetallen, so ist durch's Glühen beim Zutritt der Luft das Chlormagnesium theilweise zersetzt worden, und es hat sich Talkerde gebildet, welche mit unzersetztem Chlormagnesium

verbunden ist; diese Verbindung ist fast unlöslich in Wasser, während die Alkalien als Chlormetalle sich darin auflösen und in der abfiltrirten Flüssigkeit enthalten sind. Diese kann nun entweder Chlorkalium, oder Chlornatrium, oder auch beide zugleich enthalten; man überzeugt sich davon auf die Weise, wie es S. 507. gezeigt worden ist.

Bestand indessen die Masse vor dem Glühen aus salpetersauren Salzen, so ist durch's Glühen die salpetersaure Talkerde in reine Talkerde verwandelt worden, die durch Wasser nicht aufgelöst wird, während die Alkalien, im salpetrichtsauren oder kohlensauren Zustande, sich darin auflösen und in der von der Talkerde abfiltrirten Flüssigkeit erkannt werden können.

Wenn aber in der zu untersuchenden Substanz die Basen an Schwefelsäure gebunden sind, so mufs der Gang der qualitativen Untersuchung ein ganz anderer sein, da die schwefelsaure Talkerde eben so wenig wie die schwefelsauren Alkalien durch's Glühen zersetzt wird. Andere Verbindungen, als schwefelsaure Salze, salpetersaure Salze oder Chlormetalle, können, wenn Talkerde zugegen ist, nicht füglich in leicht auflöslichen Substanzen enthalten sein. Wenn nun Schwefelsäure zugegen ist, so dampft man die Flüssigkeit ab, und glüht den Rückstand, um alle durch die Untersuchung erzeugte ammoniakalische Salze zu verjagen. Enthält die zu untersuchende Verbindung, aufser schwefelsauren Salzen, noch salpetersaure Salze oder Chlormetalle, so setzt man zu der geglühten Masse etwas Schwefelsäure, und verdampft den hinzugesetzten Ueberschufs derselben durch gelindes Glühen. Man löst darauf den Rückstand in Wasser auf, und setzt zu der Auflösung eine Auflösung von essigsaurer Baryterde im Ueberschufs, wodurch die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt wird. Die von derselben abfiltrirte Flüssigkeit enthält überschüssig zugesetzte essigsaure Baryterde, essigsaure Talkerde, und die Alka-

lien, wenn diese zugegen sind, an Essigsäure gebunden. Man dampft die Auflösung bis zur Trocknifs ab, und glüht den trocknen Rückstand in einem kleinen Porcellanschälchen, in welchem auch vorher die Abdampfung geschieht. Nach dem Glühen übergiefst man den Rückstand mit Wasser; es bleiben dann kohlensaure Baryterde und kohlensaure Talkerde, oder, wenn das Glühen sehr stark gewesen ist, reine Talkerde ungelöst zurück, während die Alkalien, wenn diese zugegen sind, als kohlensaure Alkalien aufgelöst werden. Es ist nun leicht, sich von der Gegenwart und der Natur der Alkalien in der Auflösung zu überzeugen, besonders wenn man sie durch Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle verwandelt.

D. Bei dem Gange dieser Untersuchung ist es unmöglich, sich von der Gegenwart des Ammoniaks zu überzeugen. Man erkennt dasselbe, wenn ein Theil der zu untersuchenden Substanz mit reiner Kaliauflösung übergossen und etwas erwärmt wird. Es zeigt sich dann ein ammoniakalischer Geruch, und ein mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteter Glasstab bringt über der Oberfläche weifse Nebel hervor.

2) *Gang der Analyse, um die Säuren zu finden.*

Man übergiefst zuerst einen Theil der concentrirten Auflösung der Verbindung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, um durch entstehendes Brausen sich von der Gegenwart der Kohlensäure oder des Schwefels zu überzeugen. Ist das mit Brausen entweichende Gas geruchlos, so ist von diesen nur Kohlensäure vorhanden; hat es aber den bekannten Geruch des Schwefelwasserstoffgases, so ist Schwefel als Schwefelmetall in der Verbindung. In diesem Falle kann übrigens auch noch Kohlensäure vorhanden sein, deren Gegenwart man bei dem ferneren Gange der Analyse findet.

Einen andern Theil der Auflösung der Verbindung, die neutral, oder wenigstens doch nicht sauer sein mufs, versetzt man mit einer Auflösung von Chlorbaryum. Statt der Chlorbaryumauflösung nimmt man eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde, wenn in der Verbindung Bleioxyd, Silberoxyd oder Quecksilberoxydul enthalten sind. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so können Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, oder auch Borsäure und Fluor in der Verbindung zugegen sein. Auch wenn Kohlensäure vorhanden ist, so wird durch diese ebenfalls ein Niederschlag beim Hinzufügen einer Auflösung eines Baryterdesalzes entstehen.

Man setzt darauf zum Niederschlage verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu, oder statt dieser verdünnte Salpetersäure, wenn salpetersaure Baryterde angewandt ist. Wird der durch das Baryterdesalz entstandene Niederschlag hierdurch, nach einem Zusatze einer gehörigen Menge von Wasser, vollständig aufgelöst, so ist keine Schwefelsäure in der Verbindung enthalten. Löst er sich mit Brausen auf, und erscheint er nicht wieder, wenn man die saure Auflösung, die aber doch nicht zu viel Säure, sondern nur so wenig wie möglich enthalten mufs, kocht und mit Ammoniak sättigt, so rührt der durch das Baryterdesalz erzeugte Niederschlag wohl nur von Kohlensäure her, deren Gegenwart man auch schon vorher gefunden hat; indessen wenn auch Borsäure durch die Auflösung des Baryterdesalzes gefällt wurde, so kann in den meisten Fällen die borsaure Baryterde aus einer sauren Auflösung durch Ammoniak nicht gefällt werden, da dieselbe in geringen Mengen von Auflösungen der Ammoniaksalze, von Chlorbaryum und andern Salzen auflöslich ist.

Löst sich der Niederschlag unter Brausen in der Säure auf, und erscheint er durch Sättigung mit Ammoniak wieder, so war Kohlensäure mit einer oder mehreren der genannten Säuren vorhanden. Ist dies indessen

nicht der Fall, so können noch Phosphorsäure, Arseniksäure, selbst auch, doch unwahrscheinlicher, Borsäure und Fluor in der Verbindung enthalten sein.

Die Gegenwart der Arseniksäure erkennt man durch die Behandlung mit Schwefelwasserstoffwasser. Die Anwesenheit eines Metalloxydes kann die Farbe des dadurch entstehenden Niederschlages nicht füglich undeutlich machen; denn wenn jene Säure vorhanden ist, so können nur Alkalien zugegen sein, weil die Arseniksäure mit Erden und Metalloxyden im Wasser unlösliche Verbindungen bildet, wenn dieselben nicht sauer sind. Man kann sich auch noch leichter durch das Löthrohr von der Anwesenheit der Arseniksäure überzeugen.

Die Gegenwart der Borsäure erkennt man, wenn man zu der Verbindung Schwefelsäure und Alkohol setzt und diesen anzündet, an der grünlichen Farbe der Flamme des letztern; die Gegenwart des Fluors an der Entbindung von Dämpfen, welche das Glas ätzen, wenn die Verbindung mit Schwefelsäure behandelt wird; die Gegenwart der Phosphorsäure ist indessen weit schwerer zu entdecken. Hat man sich von der Abwesenheit der Arseniksäure, Borsäure und des Fluors überzeugt, so wird die Gegenwart der Phosphorsäure dadurch bewiesen, dafs die concentrirte Auflösung der Verbindung, mit einer Auflösung von Chlorbaryum oder von Chlorcalcium versetzt, einen Niederschlag erzeugt, der durch hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure verschwindet, und durch Sättigung mit Ammoniak wieder erscheint. Sind aber jene Säuren, oder nur eine oder einige derselben vorhanden, so mufs man sich auf andere Weise von der Gegenwart oder Abwesenheit der Phosphorsäure überzeugen.

Ist nun von jenen Säuren blofs Arseniksäure vorhanden, so scheidet man diese durch Schwefelwasserstoffwasser ab. Man setzt so viel von diesem hinzu, dafs die Flüssigkeit, nachdem sie vorher sauer gemacht worden

ist,

ist, stark danach riecht, kocht sie auf, und scheidet das abgeschiedene Schwefelarsenik ab. In der abfiltrirten Flüssigkeit kann man sich dann, nachdem sie gesättigt ist, durch Auflösungen von Chlorbaryum oder Chlorcalcium von der Anwesenheit oder Abwesenheit der Phosphorsäure überzeugen. — Ist blofs Fluor vorhanden, so übergiefst man die Verbindung mit Schwefelsäure, und erhitzt sie in einem kleinen Platintiegel so lange, bis sie nicht mehr dampft und alles Fluor sich als Fluorwasserstoffsäure verflüchtigt hat. Den Rückstand löst man im Wasser auf; zu der Auflösung setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure, und dann eine Auflösung von Chlorbaryum. Man sondert die entstandene schwefelsaure Baryterde durch Filtriren ab, und sättigt die abfiltrirte Flüssigkeit durch Ammoniak, wodurch sich nun bei Anwesenheit von Phosphorsäure ein Niederschlag zeigen wird. — Ist indessen Borsäure vorhanden, so kann man schon die Anwesenheit der Phosphorsäure dadurch erkennen, dafs der Niederschlag, der durch Auflösungen von Chlorcalcium oder Chlorbaryum hervorgebracht wird, nicht beim Zusatz von vielem Wasser verschwindet, und auch nicht in sehr geringen Mengen von Auflösungen ammoniakalischer Salze, von Chlorbaryum, Chlorcalcium und andern Salzen auflöslich ist, was der Fall sein würde, wenn blofs Borsäure zugegen wäre.

Die Gegenwart der Phosphorsäure kann, wenn man die Arseniksäure von ihr getrennt hat, am sichersten oft durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gefunden werden, wenn man die Vorsichtsmaafsregeln anwendet, welche S. 224. und 225. angegeben sind. Besonders wichtig ist es, nach Entfernung der Arseniksäure aus der Auflösung alles Schwefelwasserstoff vollständig zu entfernen, weil sonst durch den Zusatz von Silberoxydauflösung eine schwarze Fällung von Schwefelsilber entstehen könnte.

Ist nun in der concentrirten Auflösung der Verbin-

dung durch eine Auflösung von Chlorbaryum ein Niederschlag erzeugt worden, der durch hinzugesetzte verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure nicht wieder verschwindet, oder wovon nur ein Theil aufgelöst wird, so ist in der Verbindung Schwefelsäure vorhanden. Ob nun neben dieser noch Arseniksäure, Phosphorsäure, Borsäure oder Fluor zugegen sind, erfährt man bei Untersuchung der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit auf die Weise, wie es so eben angeführt worden ist.

Von der Gegenwart einer Chlorverbindung überzeugt man sich, wenn in der Auflösung der zu untersuchenden Substanz eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag bewirkt, der durch verdünnte Salpetersäure nicht wieder verschwindet.

Von der Gegenwart der Salpetersäure endlich überzeugt man sich dadurch, dafs man etwas der Verbindung im festen Zustande auf glühende Kohlen streut, wodurch bei Anwesenheit dieser Säure ein verpuffendes Geräusch entsteht. Auch die andern Methoden, diese Säure zu entdecken, welche S. 200. angeführt worden sind, können hier angewandt werden.

VIII. *Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die sich im Wasser entweder nur theilweise oder gar nicht auflösen lassen, hingegen in Säuren auflöslich sind, deren Bestandtheile sich aber unter denen befinden, die S.* 476. *aufgeführt worden sind.*

Zu diesen Verbindungen gehören die, welche S. 485. genannt sind. Aufser diesen können nach dieser Anleitung noch alle Legirungen untersucht werden, welche die

Metalle der Basen enthalten, die S. 476. aufgezählt worden sind.

Die zu untersuchende Verbindung wird zuerst mit Wasser behandelt. Löst sich ein Theil derselben darin auf, so wird diese Auflösung eben so untersucht, wie es im siebenten Abschnitt angegeben worden ist. — Löst sie sich nicht darin auf, so löst man sie in Chlorwasserstoffsäure, oder wenn Bleioxyd, Silberoxyd oder Quecksilberoxydul vorhanden sind, in Salpetersäure auf. Die Einwirkung unterstützt man durch die Wärme, besonders wenn Schwefelmetalle zugegen sind. In diesem Falle kann man sich häufig auch mit vielem Vortheile des Königswassers bedienen, welches, wie schon S. 486. erwähnt wurde, auch Verbindungen angreift, auf welche Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure einzeln ohne Wirkung sind.

Auf dieselbe Weise, wie man mit im Wasser ganz unlöslichen Substanzen verfährt, behandelt man den Theil der Verbindung, der als Rückstand bleibt, wenn die Verbindung theilweise durch Wasser aufgelöst worden ist.

Die Metalllegirungen sind meistentheils in Salpetersäure, einige wenige auch schon in Chlorwasserstoffsäure löslich; noch andere werden nur durch Königswasser gelöst. Man ersieht dies aus der Löslichkeit der einzelnen Metalle in den verschiedenen Säuren, von welcher im dritten Abschnitt der ersten Abtheilung dieses Bandes gehandelt worden ist.

1) *Gang der Analyse, um die Basen zu finden.*

Der Gang der Analyse, um in der sauren Auflösung die Basen zu finden, ist wohl in vielen Stücken dem ähnlich, der im vierten Abschnitte bei der Analyse der

im Wasser löslichen Verbindungen angegeben ist; er erhält indessen noch einige Modificationen, weil es bei der vorhergehenden Anleitung nicht nöthig war, Rücksicht auf Erden und eigentliche Metalloxyde zu nehmen, wenn Phosphorsäure, Arseniksäure, Kohlensäure und selbst auch in manchen Fällen Borsäure vorhanden waren, und weil umgekehrt, wenn diese zugegen waren, die Abwesenheit jener dadurch schon hinlänglich bewiesen wurde, da die Verbindungen, welche sie unter einander bilden, im Wasser unlöslich sind, wenigstens wenn sie keinen grofsen Ueberschufs von Säure enthalten. Aus demselben Grunde war es nicht nöthig, auf Schwefel zu untersuchen, wenn eigentliche Metalloxyde in der Verbindung zugegen waren.

A. Man setzt zur sauren Auflösung Schwefelwasserstoffwasser, und behandelt darauf den entstandenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak gerade auf dieselbe Weise, wie es in der vorhergehenden Anleitung, S. 498., angegeben worden ist. Ist Arseniksäure in der Verbindung, so wird diese ebenfalls durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt, und das gebildete Schwefelarsenik löst sich auch im Schwefelwasserstoff-Ammoniak auf. Wenn nun zu gleicher Zeit noch Zinnoxyd und Antimonoxyd vorhanden sind, so ist es oft schwer, die Gegenwart dieser drei Substanzen mit Sicherheit zu erkennen. Die Anwesenheit der Arseniksäure erkennt man dann leicht, wenn die Verbindung vor dem Löthrohr auf Kohle mit Soda behandelt wird; die Gegenwart des Antimonoxyds durch die in's Oraniengelbe fallende Farbe des Niederschlags, wenn die mit Wasser verdünnte Auflösung der Schwefelmetalle im Schwefelwasserstoff-Ammoniak durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird; aber schwerer ist es dann bei Anwesenheit dieser beiden Substanzen zu bestimmen, ob Zinnoxyd noch zugegen sei oder nicht. Am besten ist es dann, die aus der mit Wasser verdünnten Auflösung im Schwefelwas-

serstoff-Ammoniak durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gefällten Schwefelmetalle zu trocknen, und sie in einer Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, stark, und wo möglich beim Ausschlufs der Luft, zu erhitzen, wodurch Schwefelarsenik und Schwefel sublimirt werden, und Schwefelzinn und Schwefelantimon im Minimum von Schwefel zurückbleiben. Man löst diese in concentrirter Chlorwasserstoffsäure durch Erhitzen auf. Die mit Wasser verdünnte Auflösung enthält dann Antimonoxyd, und auch Zinnoxydul, wenn Zinnoxyd in der Verbindung enthalten war; die Gegenwart desselben kann durch Goldauflösung dann leicht entdeckt werden.

Haben sich die durch Schwefelwasserstoffwasser aus der sauren Auflösung der Verbindung gefällten Schwefelmetalle nicht gänzlich oder gar nicht in Schwefelwasserstoff-Ammoniak aufgelöst, so können in der Verbindung noch Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd zugegen sein. Man erkennt diese Metalle gerade eben so, wie es in dem vorhergehenden Abschnitt, S. 501., angegeben worden ist.

B. Die Flüssigkeit, die von dem Niederschlage getrennt ist, der durch Schwefelwasserstoffwasser entstanden war, wird darauf auf die Weise, wie es im vorigen Abschnitt erwähnt worden ist, untersucht, ob noch feuerbeständige Basen darin enthalten sind. Ist dies der Fall, so übersättigt man die Auflösung mit Ammoniak, und fügt dann Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu. Der dadurch entstandene Niederschlag kann herrühren von der Gegenwart des Eisenoxyds, des Eisenoxyduls, des Nickeloxyds, des Kobaltoxyds, des Zinkoxyds, des Manganoxyduls und der Thonerde; es können aber auch in diesem Niederschlage noch Talkerde, Kalkerde, Strontianerde und Baryterde enthalten sein, wenn diese an Phosphorsäure oder Borsäure, oder wenn einige Metalle derselben an Fluor gebunden sind. Die-

sen Niederschlag behandelt man im Anfange fast eben so, wie es bei Untersuchung der unter ähnlichen Umständen gefällten Basen im vorigen Abschnitt angegeben worden ist. Er wird mit Chlorwasserstoffsäure oder Königswasser digerirt, und die filtrirte Auflösung im ersteren Falle mit Salpetersäure erhitzt.

Darauf setzt man zur Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure. Sind Baryterde und Strontianerde in der Auflösung enthalten, so werden sie dadurch, erstere vollständig, wenn auch nicht sogleich, doch nach einiger Zeit als schwefelsaure Baryterde und Strontianerde niedergeschlagen. Auch Kalkerde, wenn eine grofse Menge davon vorhanden, und die Auflösung nicht zu verdünnt ist, wird zum Theil gefällt. Man filtrirt den Niederschlag, ohne ihn auszusüfsen, und behandelt ihn darauf mit vielem Wasser; wird dadurch keine schwefelsaure Kalkerde aufgelöst, so kann er nur schwefelsaure Strontianerde und Baryterde enthalten; wird aber ein Theil davon aufgelöst, so kann neben der Baryterde und Strontianerde noch Kalkerde zugegen sein. Von der Gegenwart derselben in der filtrirten Flüssigkeit kann man sich dann leicht durch die Auflösung eines oxalsauren Salzes überzeugen. Den ungelösten Rückstand, der aus schwefelsaurer Strontianerde und Baryterde bestehen kann, prüft man durch Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron auf die Weise, wie es im vorigen Abschnitte, S. 506., angegeben worden ist.

Die von den schwefelsauren Erden abfiltrirte saure Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt. Es werden dadurch vorzüglich nur Eisenoxyd und Thonerde gefällt, aber auch Talkerde, wenn Phosphorsäure in der Flüssigkeit ist. Man behandelt den Niederschlag mit einer Auflösung von reinem Kali und kocht ihn damit, wodurch Eisenoxyd und Talkerde unaufgelöst bleiben, und ihre Phosphorsäure gröfstentheils verlieren, während Thonerde sich auflöst und aus der Flüssigkeit durch eine

Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak niedergeschlagen werden kann. In dem unaufgelöst gebliebenen Rückstand erkennt man leicht die Gegenwart des Eisenoxyds durch's Löthrohr, die der Talkerde aber schwerer. Man mufs deshalb diesen Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und die saure Auflösung mit Ammoniak übersättigen, wodurch das Eisenoxyd gefällt wird, der gröfste Theil der Talkerde aber aufgelöst bleibt, und in dieser Auflösung durch verschiedene Reagentien erkannt werden kann (S. 37.).

In der Flüssigkeit, die von dem durch Uebersättigung mit Ammoniak entstandenen Niederschlage, der Eisenoxyd, Thonerde und Talkerde enthalten kann, abfiltrirt worden ist, kann auch die gröfsere Menge des Nickeloxyds, Kobaltoxyds, Manganoxyduls und des Zinkoxyds zugegen sein. Sie wird ganz eben so geprüft, wie es im vorigen Abschnitt, S. 503., angegeben worden ist.

C. Die Flüssigkeit, die von dem Niederschlage abfiltrirt worden ist, der durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak entstand, nachdem vorher die Auflösung durch Ammoniak übersättigt worden war, wird zuerst untersucht, ob sie noch feuerbeständige Bestandtheile enthält, und wenn dies der Fall ist, gerade so untersucht, wie es bei der Flüssigkeit im Theile *C.* des vorigen Abschnittes, S. 505., gezeigt worden ist. — Es ist nur noch zu bemerken, dafs es kaum nöthig ist, auf die Anwesenheit der Alkalien zu untersuchen, weil diese mit den Säuren, von denen hier die Rede ist, im Wasser auflösliche Salze bilden.

2) *Gang der Analyse, um die Säuren zu finden.*

Die Auffindung mancher derselben ist weit schwieriger bei diesen Verbindungen, als bei denen, die im Wasser löslich sind.

Die Anwesenheit der Kohlensäure in allen, und des Schwefels in einigen dieser zu untersuchenden Substanzen erkennt man durch das Brausen, das entsteht, wenn ein Theil der Verbindung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen wird. Ist das mit Brausen entweichende Gas geruchlos, so ist nur Kohlensäure in der Verbindung, riecht es aber nach Schwefelwasserstoffgas, so können Schwefel und Kohlensäure zusammen in der Verbindung enthalten sein. In diesem Falle untersucht man das entweichende Gas auf Kohlensäure. Man übergiefst deshalb die zu untersuchende Verbindung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure in einem Glase, das mit einem Korke verschlossen wird, der mit einem kleinen, zweimal rechtwinklicht gebogenen Entbindungsrohre versehen ist, und leitet das Gas durch eine Auflösung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium, zu der man etwas Ammoniak gesetzt hat, oder fast besser noch durch Kalkwasser. Entsteht durch das durchströmende Gas ein weifser Niederschlag, der sich mit Brausen in Chlorwasserstoffsäure löst, so ist Kohlensäure in der Verbindung. Es ist hierbei nothwendig, die Flüssigkeit gegen den Zutritt der Luft zu schützen.

Ein Theil der Verbindung wird in Chlorwasserstoffsäure, oder bei Anwesenheit von Silberoxyd, Quecksilberoxydul oder Bleioxyd in Salpetersäure aufgelöst. Zu der mit Wasser verdünnten Auflösung setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, oder, wenn statt der Chlorwasserstoffsäure Salpetersäure angewandt ist, eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde. Entsteht dadurch ein wei-

ſser Niederschlag, so ist in der Verbindung Schwefelsäure enthalten. Wird ein Theil der Verbindung mit Salpetersäure erhitzt, und entsteht dann eine Einwirkung unter Entwickelung von gelben Dämpfen der salpetrichten Säure und unter Abscheidung von Schwefel, und giebt dann erst die mit Wasser verdünnte und filtrirte Flüssigkeit einen Niederschlag, wenn eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde hinzugefügt wird, so ist in der Verbindung ein Schwefelmetall. Wenn der Schwefel an Quecksilber gebunden ist, mufs statt der Salpetersäure Königswasser genommen werden. In diesem Falle entwickelt sich nicht salpetrichte Säure, sondern Chlor. (Man vergleiche hiermit das, was im fünften Abschnitte, S. 486., gesagt worden ist.)

Man löst einen Theil der Verbindung in Salpetersäure, wenn es möglich ist in der Kälte, auf, und setzt zu der mit Wasser verdünnten Auflösung etwas einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Entsteht dadurch ein weifser käsichter Niederschlag, so ist ein Chlormetall in der Verbindung. Da Quecksilberchlorür nicht in Salpetersäure, sondern nur in Königswasser löslich ist, so mufs, wenn dies vorhanden ist, ein Theil der Verbindung mit Kaliauflösung auf die Weise behandelt werden, wie es S. 492. angegeben worden ist.

Darauf untersucht man, ob die Verbindung, mit Schwefelsäure in einem Platintiegel übergossen, das Glas ätzt, wodurch man sich von der Gegenwart eines Fluormetalles überzeugt, oder ob sie, mit Schwefelsäure und Alkohol übergossen, wenn dieser angezündet wird, der Flamme desselben jene grüne Farbe mittheilt, wodurch sich die Gegenwart der Borsäure zeigt.

Von der Gegenwart der Salpetersäure überzeugt man sich, wenn man einen Theil der Verbindung auf glühende Kohlen wirft. Durch das Löthrohr findet man die Gegenwart der Arseniksäure.

Die Gegenwart der Phosphorsäure ist sehr schwer

in diesen Verbindungen zu entdecken. Durch's Löthrohr untersucht man die Substanz, nach Berzelius Angabe (S. 227.), wenn man sich vorher von der Abwesenheit der Arseniksäure, der Schwefelsäure und des Schwefels, und, nach Fuchs Angabe, wenn man sich vorher von der Abwesenheit der Borsäure überzeugt hat. Auf nassem Wege ist die Auffindung dieser Säure mit Schwierigkeiten verknüpft. Bestehen die Basen der zu untersuchenden Verbindung nur aus Metalloxyden, die aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt werden, so untersucht man die Flüssigkeit, welche von dem durch dieses Reagens bewirkten Niederschlage abfiltrirt worden ist, auf Phosphorsäure, nach der Methode, wie sie S. 225. angeführt worden ist; vorher mufs aber die Auflösung durch Erhitzen von dem Schwefelwasserstoff befreit werden. Es versteht sich ferner von selbst, dafs wenn man die Phosphorsäure in dieser Flüssigkeit durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entdecken will, die Verbindung in Salpetersäure und nicht in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst sein mufs. Fällt man die Phosphorsäure durch eine Auflösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum, nachdem man die Flüssigkeit vorher ammoniakalisch gemacht hat, so mufs man sich immer überzeugen, dafs der enstandene Niederschlag wirklich phosphorsaure Kalkerde oder Baryterde sei. Zu dem Ende untersucht man ihn auf Borsäure und Fluor, und überzeugt sich dann durch's Löthrohr von der Gegenwart der Phosphorsäure.

Bestehen die Basen hingegen aus solchen Metalloxyden, die aus der ammoniakalisch gemachten sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt werden, also aus Eisenoxyd, Eisenoxydul, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Zinkoxyd oder Manganoxydul, so versetzt man die Flüssigkeit, welche von dem durch dieses Reagens bewirkten Niederschlage abfiltrirt worden ist, zuerst mit

verdünnter Chlorwasserstoffsäure, und digerirt sie so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht; darauf trennt man sie von dem abgeschiedenen Schwefel durch Filtration, und untersucht sie auf dieselbe Weise. Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, dafs man immer Salpetersäure statt der Chlorwasserstoffsäure nehmen mufs, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd anwenden will.

Bestehen die Basen aus Thonerde, Talkerde, Kalkerde, Strontianerde und Baryterde, so ist die Auffindung der Phosphorsäure schwer, vorzüglich wenn zugleich auch Metalloxyde zugegen sind, die nur durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt werden können. Sind hingegen diese Erden allein oder mit solchen Metalloxyden in der Verbindung, die aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt werden können, so kann die Phosphorsäure auf folgende Weise gefunden werden: Die saure Auflösung, nachdem die Metalloxyde, die durch Schwefelwasserstoffwasser niedergeschlagen werden können, durch dasselbe entfernt worden sind, wird durch Ammoniak übersättigt. Dadurch werden die Erden gefällt, wenn sie mit Phosphorsäure verbunden sind. Waren nun blofs Kalkerde, Strontianerde und Baryterde zugegen, so ist die Fällung derselben durch Ammoniak ein Beweis für die Gegenwart der Phosphorsäure; man mufs sich nur in dem Niederschlage von der Abwesenheit des Fluors und der Borsäure, und durch das Löthrohr von der Gegenwart der Phosphorsäure überzeugen. Ist auch Talkerde zugegen, so wird sie bei Gegenwart von Phosphorsäure durch Ammoniak ebenfalls gefällt, wenn auch so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak in der Flüssigkeit ist, dafs bei Abwesenheit der Phosphorsäure die Talkerde durch Ammoniak nicht gefällt werden würde. Auch die Thonerde wird gefällt, aber die Fällung derselben durch Ammoniak ist kein Beweis für die Gegenwart der Phos-

phorsäure; man mufs die gefällte Thonerde auf einen Phosphorsäuregehalt auf die Weise untersuchen, wie es S. 222. angeführt worden ist.

Sind nun aber diese Erden in der zu untersuchenden Substanz zugleich mit Eisenoxyd, Eisenoxydul, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Zinkoxyd oder Manganoxydul, und noch mit Metalloxyden zugleich vorhanden, die aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt werden, so mufs die Untersuchung auf eine ganz andere Weise angestellt werden. Man löst die zu untersuchende Substanz in Salpetersäure, oder wenn man bei der Auffindung der Phosphorsäure nicht eine Silberoxydauflösung anwenden will, in Chlorwasserstoffsäure auf, und schlägt durch Schwefelwasserstoffwasser die dadurch fällbaren Metalloxyde nieder; die abfiltrirte Flüssigkeit erhitzt man so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffwasser riecht, und versetzt sie darauf mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch die Baryterde und Strontianerde gefällt werden. Auch die Kalkerde kann dadurch niedergeschlagen werden, wenn noch zu der Flüssigkeit eine hinlängliche Menge von Alkohol hinzugesetzt wird. Man filtrirt die Flüssigkeit vom erhaltenen Niederschlage ab, und erhitzt sie, im Fall, dafs auch Kalkerde gefällt worden ist, so lange, bis der Alkohol sich davon verflüchtigt hat. Wenn nun weder Talkerde noch Thonerde vorhanden sind, sondern nur Metalloxyde, die durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt werden können, so macht man die Flüssigkeit ammoniakalisch, fällt die Oxyde durch dieses Reagens, und findet die Phosphorsäure auf die beschriebene Weise in der abfiltrirten Flüssigkeit. Sind jene beiden Erden aber auch zugegen, so setzt man zu der Flüssigkeit, ohne Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt zu haben, eine Auflösung von reinem Kali im Ueberschufs, und kocht das Ganze. Eisenoxydul, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Manganoxydul und Talkerde werden gefällt, freilich in den meisten Fällen mit kleinen An-

theilen von Phosphorsäure, doch ist der gröfsere Theil derselben noch in der abfiltrirten Flüssigkeit enthalten, und kann in dieser nun auf die Weise entdeckt werden, dafs man die Auflösung etwas mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und dann eine Auflösung von Chlorbaryum hinzufügt, wodurch ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entsteht, wenn vorher Schwefelsäure zur Fällung der Baryterde, Strontianerde, oder auch der Kalkerde hinzugesetzt worden ist; man filtrirt denselben, und in der abfiltrirten Flüssigkeit bringt dann Ammoniak einen Niederschlag von phosphorsaurer Baryterde hervor. — Wenn aber Zinkoxyd und Thonerde zugegen sind, so löst sich die Phosphorsäure, wenn sie vorhanden ist, mit ihnen in reinem Kali auf. Ist Zinkoxyd allein vorhanden, so schlägt man es aus der Auflösung in Kali durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak nieder, und findet dann in der abfiltrirten Flüssigkeit die Gegenwart der Phosphorsäure. Ist Thonerde allein in der alkalischen Auflösung enthalten, so findet man dann die Gegenwart der Phosphorsäure auf die Weise, wie es S. 222. angegeben worden ist. Sind aber beide zusammen vorhanden, so wird zu der Auflösung im Kali Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt. Hierdurch wird nur das Zinkoxyd als Schwefelzink gefällt, die Thonerde aber bleibt mit der Phosphorsäure aufgelöst, wenn eine hinreichende Menge vom Kali vorhanden ist. Nachdem man in der vom Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit das Schwefelwasserstoff-Ammoniak zerstört hat, findet man die Gegenwart der Phosphorsäure und der Thonerde nach der S. 222. angeführten Methode.

In vielen Fällen kann man weit zweckmäfsiger bei dieser Analyse einen andern Gang einschlagen, um wenigstens die meisten Säuren zu finden. Man überzeugt sich nur auf die gewöhnliche Art von der Gegenwart der Salpetersäure, der Kohlensäure, so wie von der eines Schwefelmetalles. Um die andern Säuren zu

finden, schmilzt man einen Theil der zu untersuchenden Verbindung im gepulverten Zustande mit ungefähr drei Theilen von kohlensaurem Kali oder Natron. Die geschmolzene Masse wird dann mit Wasser behandelt. In der Auflösung im Wasser kann enthalten sein: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure oder Borsäure an Kali oder Natron gebunden, oder auch Chlor oder Fluor an Kalium oder Natrium gebunden; sie enthält aufserdem noch kohlensaures Kali oder Natron. Die genannten Säuren können nun leicht in der Auflösung nach der Anleitung, die im siebenten Abschnitte gegeben worden ist, gefunden werden, wenn dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure, oder in einigen Fällen mit Salpetersäure gesättigt worden ist.

Diese Methode ist indessen nur gut anwendbar, wenn die Basen in der zu untersuchenden Verbindung im kohlensauren Kali oder Natron unauflöslich oder beinahe unauflöslich sind, was fast bei allen oder wenigstens den meisten der Fall ist. Nur wenn Thonerde an die oben genannten Säuren gebunden ist, so ist sie in der wäfsrigen Auflösung der mit kohlensaurem Alkali geschmolzenen Verbindung enthalten. Wird nun diese Auflösung vorsichtig mit einer Säure gesättigt, so zeigt sich bei Anwesenheit von Thonerde eine Fällung, oder besser zeigt sich diese, wenn zu der Auflösung etwas Säure im Ueberschufs, und dann Ammoniak gesetzt wird, wodurch Thonerde, an Arseniksäure oder Phosphorsäure gebunden, wenn diese vorhanden sind, gefällt wird.

Bei einem solchen Gange der Untersuchung können auch, vorzüglich bei Anwesenheit von Phosphorsäure, die Basen oft besser entdeckt werden, als wenn man sie in der Auflösung der Verbindung in einer Säure auffinden will. Ist die mit kohlensaurem Alkali geschmolzene Masse mit Wasser behandelt worden, so bleiben sie dabei, die Thonerde ausgenommen, ungelöst; werden sie dann in einer Säure aufgelöst, so ist in der Auflösung keine

oder fast keine Phosphorsäure, Arseniksäure u. s. w. vorhanden.

Uebrigens mufs man bei dem Schmelzen der Verbindung mit kohlensaurem Alkali in einem Platintiegel in dem Falle vorsichtig sein, wenn Metalloxyde vorhanden sind, die durch Reduction leicht den Platintiegel verderben können, wie z. B. Verbindungen des Silberoxyds und selbst des Bleioxyds, Wismuthoxyds und anderer Oxyde mit den oben genannten Säuren.

IX. *Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die im Wasser und in Säuren entweder ganz oder doch gröfstentheils unlöslich sind, deren Bestandtheile sich aber unter denen befinden, die S. 476. aufgeführt worden sind.*

Ist die zu untersuchende Verbindung zuerst mit Wasser, und darauf mit einer Säure behandelt worden, und bleibt dann noch ein unlöslicher Rückstand, so kann dieser vorzüglich nur aus den Substanzen bestehen, von denen im sechsten Abschnitte, S. 495., die Rede gewesen ist; nämlich aus schwefelsaurer Baryterde, schwefelsaurer Strontianerde, schwefelsaurer Kalkerde, schwefelsaurem Bleioxyd und Chlorsilber.

Man schmilzt die Verbindung mit ungefähr dem Doppelten oder Dreifachen ihres Gewichtes an trocknem kohlensauren Natron. Weifs man, dafs kein Chlorsilber vorhanden ist, so kann dies in einem Platintiegel geschehen, doch mufs man beim Gebrauch desselben auch dann noch vorsichtig sein, wenn schwefelsaures Bleioxyd zugegen ist, und den Tiegel nur schwach glühen. Man kann sich in den meisten Fällen nicht eben so gut eines kleinen Porcellantiegels bedienen, weil in ihm bei etwas

grofsen Mengen über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge das Schmelzen weit schwerer geschieht. Wenn Chlorsilber indessen vorhanden ist, mufs das Schmelzen immer im Porcellantiegel geschehen. Nach dem Erkalten übergiefst man die geschmolzene Masse mit Wasser, und läfst sie darin aufweichen; man digerirt sie darauf mit mehr Wasser und filtrirt den unlöslichen Rückstand ab. Die klare Flüssigkeit übersättigt man nun mit Salpetersäure; in dem einen Theile derselben findet man durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde die Gegenwart der Schwefelsäure; in dem andern Theile erkennt man durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyde die Gegenwart von Chlornatrium, wenn Chlorsilber vorhanden gewesen ist.

Der Rückstand kann nun noch aus kohlensaurer Baryterde und Strontianerde, Kalkerde und Bleioxyd bestehen; er kann auch metallisches Silber enthalten, wenn Chlorsilber vorhanden gewesen ist. Das Silber liegt als ein metallisches Korn am Boden des Tiegels, wenn beim Schmelzen eine aufserordentlich starke Hitze angewandt worden ist; war sie weniger stark, so dafs das Ganze nicht ordentlich hat schmelzen können, so bleibt es als fein zertheiltes Silber bei der Behandlung mit Wasser zurück. Der Rückstand wird in Salpetersäure aufgelöst, indessen, wenn Silber und kohlensaures Bleioxyd nicht zugegen sind, so bedient man sich besser dazu der Chlorwasserstoffsäure. Ein kleiner Theil der Auflösung wird durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure auf Silberoxyd untersucht; ist dies vorhanden, so wird das entstandene Chlorsilber abfiltrirt und die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt; entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so beweist dies die Gegenwart des Bleioxyds.

Sind Silberoxyd und Bleioxyd in der Verbindung enthalten, so wird der gröfsere Theil der Auflösung mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt, um diese beiden Basen dadurch zu fällen. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüs-

Flüssigkeit, die nun noch Kalkerde, Strontianerde und Baryterde enthalten kann, wird mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt. Entsteht nach einiger Zeit eine Fällung, so wird dadurch die Gegenwart der Baryterde angezeigt. Die Flüssigkeit trennt man darauf von dem erhaltenen Niederschlage; wird darin durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kali, oder durch sehr verdünnte Schwefelsäure, sogleich ein Niederschlag erzeugt, so ist Strontianerde entweder allein, oder in Verbindung mit Kalkerde vorhanden. Um sich hiervon zu überzeugen, filtrirt man die erhaltene schwefelsaure Strontianerde, wenn sie sich gezeigt hat, und sättigt die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak; entsteht dann beim Hinzutröpfeln einer Auflösung von einem oxalsauren Salze ein weifser Niederschlag, so ist auch noch Kalkerde zugegen.

Mehrere saure phosphorsaure und einige saure arseniksaure Salze, so wie einige andere Verbindungen, werden durch starkes Glühen in Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich. Von der Anwesenheit der Arseniksäure, so wie von der mehrerer Metalloxyde, kann man sich in diesen Salzen leicht durch das Löthrohr überzeugen; die Anwesenheit der Phosphorsäure läfst sich aber schwieriger durch das Löthrohr finden. Man mufs die gepulverte Substanz in einer kleinen Porcellanschale mit concentrirter Schwefelsäure übergiefsen, damit erwärmen und selbst einige Zeit kochen. Die unlösliche Substanz wird dadurch zersetzt, und löst sich dann in hinzugesetztem Wasser auf, wenn nicht die Base von der Art ist, dafs sie mit Schwefelsäure eine unlösliche oder sehr schwerlösliche Verbindung bildet, wie Bleioxyd, Kalkerde, Strontianerde und Baryterde. Diese vier Basen unterscheidet man nach der Anleitung, die so eben gegeben worden ist; die Auflösung aber wird nach der Anleitung im achten Abschnitte dieser Abtheilung untersucht.

Man kann auch bei der qualitativen Analyse dieser

Verbindungen diese mit kohlensaurem Kali oder Natron schmelzen, und den Gang einschlagen, der im vorigen Abschnitte, S. 526., gegeben worden ist.

X. *Anleitung zur Auffindung von Substanzen, in denen alle bekannte unorganische Bestandtheile enthalten sein können.*

Bei der qualitativen Untersuchung jeder unbekannten Substanz ist es zweckmäfsig, einen ähnlichen Gang einzuschlagen, wie der ist, der in den vorhergehenden Abschnitten befolgt worden ist. Man untersucht zuerst, ob die gegebene Verbindung im Wasser auflöslich oder unauflöslich ist, und bestimmt einen Theil derselben vorzüglich zur Auffindung der Basen, und einen andern vorzüglich zur Auffindung der Säuren. Aus dem, was in den vorhergehenden Abschnitten gesagt worden ist, wird man ersehen, dafs bei dem Gange der Untersuchung, um die Basen zu finden, oft zugleich auch mehrere Säuren entdeckt werden können.

1) *Qualitative Untersuchung der im Wasser löslichen Substanzen.*

A. Auffindung der Basen.

Bei dieser Untersuchung kann man besonders den Gang zu Grunde legen, der in dem 4ten und 5ten Abschnitte befolgt worden ist.

a) Die Auflösung wird zuerst durch Chlorwasserstoffsäure, oder in einigen Fällen, die S. 477. und S. 486. schon angeführt worden sind, durch verdünnte Salpetersäure sauer gemacht.

Hat man Chlorwasserstoffsäure zu einer concentrirten Auflösung gesetzt, und bemerkt man, wenn das Ganze

erwärmt wird, einen deutlichen Chlorgeruch, so ist dies ein Beweis, dafs in der wäfsrigen Auflösung Manganoxyd, Ceroxyd, Mangansäure, Vanadinsäure Chromsäure oder Selensäure enthalten gewesen ist; wenn das Erwärmen so lange fortgesetzt wird, dafs keine Entwickelung von Chlor mehr statt findet, so sind diese Bestandtheile, wenigstens zum Theil, in Manganoxydul, Ceroxydul, Vanadinoxyd, Chromoxyd oder selenichte Säure verwandelt worden, und können als solche in der Auflösung entdeckt werden. — Auch chlorsaure Salze und Verbindungen von chlorichtsauren Salzen mit Chlormetallen können bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickeln (S. 208. und 212.).

Durch den Zusatz einer Säure zu der Auflösung der zu untersuchenden Substanz kann in einigen Fällen ein Niederschlag hervorgebracht werden, indem dadurch die mit den Basen verbundenen Säuren von diesen getrennt werden, und sich ausscheiden, wenn sie im Wasser unlöslich sind. Gewöhnlich löst sich die dadurch gefällte Säure in einem Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure wieder auf, doch geschieht dies nicht bei der Tantalsäure (S. 245.) und Wolframsäure (S. 265.); eben so bleibt auch die Titansäure, wenn die mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Auflösung erhitzt worden ist, unlöslich in einem Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure. Die auf diese Weise sich ausscheidende Titansäure und Wolframsäure kann man leicht durch das Löthrohr näher untersuchen. Die Wolframsäure kann von der Titansäure und Tantalsäure noch dadurch unterschieden und getrennt werden, dafs sie in Schwefelwasserstoff-Ammoniak leicht auflöslich ist. Auch Kieselsäure wird aus einer alkalischen Auflösung durch Zusatz einer Säure abgeschieden, und durch ein Uebermaafs derselben nicht wieder aufgelöst (S. 240.); man erkennt sie gleichfalls sehr leicht durch das Löthrohr.

In den Auflösungen der in Wasser auflöslichen

Schwefelsalze wird in den meisten Fällen durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die Schwefelbase unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und bleibt dann aufgelöst, während ein im Wasser unlösliches Schwefelmetall ausgeschieden wird, das weiter untersucht werden kann.

Wird indessen in der wäfsrigen Auflösung der zu untersuchenden Verbindung durch den Zusatz der Chlorwasserstoffsäure oder der Salpetersäure keine von diesen Veränderungen bewirkt, so setzt man zu der sauer gemachten Auflösung Schwefelwasserstoffwasser, oder leitet einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe. Hierdurch werden, aufser den S. 477. genannten Oxyden, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd und Antimonoxyd, auch noch mehrere andere, wie: Rhodiumoxyd, Iridiumoxyd, Osmiumoxyd, Osmiumsäure, Palladiumoxydul, Platinoxyd, antimonichte Säure, Antimonsäure, die Oxyde des Molybdäns, so wie auch Molybdänsäure, Telluroxyd, arsenichte Säure, Arseniksäure und selenichte Säure, als Schwefelmetalle gefällt. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dafs statt der Oxyde dieser Metalle auch die Chlorverbindungen derselben, wenn sie in den Auflösungen enthalten sind, durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Einige von den gebildeten Schwefelmetallen werden erst, wie man aus der ersten Abtheilung dieses Bandes ersehen kann, spät und vorzüglich erst nach dem Erwärmen abgeschieden, worauf besonders Rücksicht genommen werden mufs.

Einige Oxyde werden zwar nicht aus den sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt, doch zersetzen sie denselben, wodurch nach dem Erwärmen Schwefel als ein milchichter, schwer zu filtrirender Niederschlag abgeschieden wird. Hierher ge-

hören Manganoxyd, die Säuren des Mangans und Chromsäure, wenn diese nicht schon vorher durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt worden sind; ferner Eisenoxyd und auch Unterschwefelsäure, schweflichte Säure, Chlorsäure, Bromsäure und Jodsäure, wenn die Auflösungen der Salze dieser Säuren vorher mit einer Säure versetzt worden sind. Wenn die zu untersuchende Verbindung keine Oxyde enthält, die durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt werden, so wird durch die Absonderung von Schwefel die Gegenwart eines oder mehrerer dieser näheren Bestandtheile erwiesen. Es ist sehr leicht, den abgeschiedenen Schwefel von einem Schwefelmetalle zu unterscheiden; es ist indessen unmöglich, die Abscheidung des Schwefels zu bemerken, wenn zu gleicher Zeit ein Schwefelmetall gefällt worden ist.

Die durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelmetalle werden darauf mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak auf die Weise behandelt, wie es S. 499. gezeigt worden ist, und mit der erhaltenen Auflösung auch eben so verfahren. Durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak werden von den gefällten Schwefelmetallen die aufgelöst, deren Oxyde S. 380. genannt worden sind, also die Schwefelverbindungen des Platins, des Iridiums, des Goldes, des Zinnes, des Antimons, des Molybdäns, des Tellurs, des Selens und des Arseniks. — Auch Wolframsäure, Vanadinoxyd und Vanadinsäure, welche aus sauren Auflösungen nicht als Schwefelmetalle gefällt werden können, lösen sich als Oxyde in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auf, und können aus dieser Lösung durch eine Säure als Schwefelmetalle gefällt werden.

Von der Gegenwart des Platins überzeugt man sich leicht in der Auflösung der zu untersuchenden Verbindung dadurch, dafs, wenn dieselbe concentrirt ist, eine concentrirte Auflösung von Chlorkalium oder von Chlorwasserstoff-Ammoniak in derselben einen gelben Nieder-

schlag hervorbringt (S. 130.). Ist die Auflösung der zu untersuchenden Verbindung sehr verdünnt, so mufs sie durch Abdampfen concentrirt werden, ehe man die Auflösung von Chlorkalium oder von Chlorwasserstoff-Ammoniak hinzusetzt. — Die Gegenwart des Iridiums findet man in einem Theile der Auflösung von der zu untersuchenden Verbindung auf eine ähnliche Weise, wie die des Platins; in sehr concentrirten Auflösungen wird die Auflösung desselben durch Chlorkalium oder Chlorwasserstoff-Ammoniak gefällt, vorzüglich wenn die Verbindung in Weingeist aufgelöst ist, doch geschieht die Fällung oft erst nach längerer Zeit. Das sich bildende Doppelsalz ist schwarz; wenn aber eine bedeutende Menge Platin zugleich zugegen ist, so wird ein röthlicher Niederschlag gefällt. — Die Gegenwart des Molybdäns findet man in der zu untersuchenden Verbindung, wenn man eine kleine Menge desselben im trocknen Zustande durch's Löthrohr untersucht (S. 163.), doch müssen dann in derselben nicht zugleich auch Stoffe enthalten sein, welche die Erscheinungen, die sich durch's Löthrohr zeigen, verhindern können; um dies zu verhüten, ist es daher besser, den Niederschlag vor dem Löthrohre zu untersuchen, den man durch Chlorwasserstoffsäure aus der Auflösung der Schwefelmetalle in Schwefelwasserstoff-Ammoniak erhalten hat. — Von der Gegenwart des Tellurs überzeugt man sich bisweilen schon dadurch, dafs die Auflösung, wenn man nicht zu viel Säure zu derselben gesetzt hat, durch Verdünnung mit Wasser oft milchicht wird; ferner durch das Verhalten derselben gegen Alkalien (S. 175.), so wie auch durch das Verhalten der Verbindung vor dem Löthrohre. Man mufs indessen die Gegenwart des Telluroxyds vorzüglich in der Flüssigkeit aufsuchen, die man durch Behandlung der Schwefelmetalle, die durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak aufgelöst worden sind, mit Salpetersäure oder Königswasser erhält, und nicht unmittelbar in der Auflösung der zu untersu-

chenden Verbindung, da man in dieser die Gegenwart des Telluroxyds, wenn es darin mit mehreren basischen Metalloxyden enthalten ist, oft übersehen kann. — Die Gegenwart des Selens findet man in vielen Fällen schon durch die Behandlung der Verbindung vor dem Löthrohre (S. 195.); in der Auflösung erkennt man indessen das Selen, es mag darin als Selensäure oder als selenichte Säure enthalten sein, durch die Reagentien, welche S. 192. bis S. 198. angegeben sind, und zwar vorzüglich leicht durch die Behandlung mit schweflichter Säure, nachdem die etwa vorhandene Selensäure in selenichte Säure verwandelt worden ist. — Die Gegenwart des Arseniks, welches in der zu untersuchenden, im Wasser löslichen Verbindung als arsenichte Säure oder als Arseniksäure vorhanden sein kann, wird in diesen Fällen sehr leicht durch das Löthrohr erkannt; um zu sehen, ob das Arsenik als Arseniksäure oder als arsenichte Säure vorhanden war, müssen die Versuche angestellt werden, die S. 301. beschrieben worden sind. — Wie die übrigen Substanzen, Gold, Zinn und Antimon, gefunden werden können, ist schon oben, S. 499., gezeigt worden.

Die Schwefelmetalle, welche durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht gelöst werden, und deren entsprechende Oxyde man S. 379. angeführt findet, sind die Schwefelverbindungen des Cadmiums, des Bleies, des Wismuths, des Kupfers, des Silbers, des Quecksilbers, des Palladiums, des Rhodiums und des Osmiums. Wie die Gegenwart der ersten 6 Metalle gefunden wird, ist schon oben, S. 501., erörtert worden. — Von der Gegenwart des Palladiums überzeugt man sich in der Auflösung durch die Auflösung von Quecksilbercyanid (S. 136.), wodurch dasselbe höchstens nur in einigen wenigen Fällen mit dem Platin verwechselt werden kann (S. 134.). — Die Gegenwart des Rhodiums findet man in der trocknen Verbindung, wenn man dieselbe mit zweifach schwefelsaurem Kali schmilzt

(S. 138.). — Das Osmium wird sehr leicht an dem charakteristischen Geruch erkannt, den die Auflösung beim Erhitzen mit Salpetersäure entwickelt (S. 150.).

b) Nachdem die sauer gemachte Auflösung der zu untersuchenden Verbindung mit Schwefelwasserstoff behandelt worden ist, wird die von den gefällten Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt und mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt. Man behandelt sie ganz so, wie es bei der Flüssigkeit *B* im siebenten Abschnitte, S. 502., gezeigt worden ist; es müssen auch alle die Vorsichtsmaafsregeln beobachtet werden, die dort angeführt worden sind. Hierdurch werden nun die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen, deren Oxyde S. 378. aufgeführt worden sind, gefällt; also die Schwefelverbindungen des Mangans, des Eisens, des Zinks, des Kobalts, des Nickels und des Urans. Wie die ersteren zu entdecken sind, ist schon in dem siebenten Abschnitte, S. 503., gezeigt worden. — Die Gegenwart des Urans findet man in der Auflösung dieser Schwefelmetalle in Salpetersäure oder Königswasser durch Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak, von welchem das Uranoxyd zu einer gelblichen Flüssigkeit aufgelöst wird, und auch durch Behandlung der Auflösung mit reinem Ammoniak, in welchem das Uranoxyd unlöslich ist (S. 95.); man kann es hierdurch von Nickel-, Kobalt-, Mangan- und Zinkverbindungen unterscheiden, da diese sowohl in kohlensaurem Ammoniak, als auch in reinem Ammoniak auflöslich sind, wenn ammoniakalische Salze vorhanden sind.

Zugleich mit den Schwefelverbindungen der genannten Metalle können aus der Auflösung nicht blofs durch die Uebersättigung derselben mit Ammoniak, sondern auch, wenn die Auflösung der gegebenen Verbindung neutral war, durch Hinzufügung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak noch gefällt werden: Thonerde, Beryllerde, Thorerde, Yttererde, Ceroxydul, Zirconerde,

Titansäure, Chromoxyd und Tantalsäure, wie dies schon S. 379. erwähnt wurde. Wie man in diesem Niederschlage die Gegenwart der Thonerde findet, ist oben, S. 503., angeführt worden. Man löst den durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff-Ammoniak entstandenen Niederschlag in Salpetersäure auf, und setzt gleich zu der Auflösung einen Ueberschufs von reinem Kali; von den anfangs gefällten Substanzen werden hierdurch vorzüglich nur Zinkoxyd, Thonerde und Beryllerde aufgelöst. Aus dieser Auflösung in Kali werden durch Chlorwasserstoff-Ammoniak nur Thonerde und Beryllerde gefällt, und die Gegenwart des Zinkoxyds kann in der davon abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak leicht gefunden werden. Thonerde und Beryllerde können durch Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak unterschieden, und wenn beide zugleich vorhanden sind, dadurch auch getrennt werden (S. 45.). Giebt übrigens die erhaltene Thonerde vor dem Löthrohre mit salpetersaurer Kobaltauflösung eine rein blaue Farbe (S. 43.), so ist es nicht nöthig, sie auf einen Gehalt von Beryllerde zu untersuchen. — Den vom Kali nicht aufgelösten Rückstand digerirt man nun mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, wodurch vorzüglich Thorerde, Yttererde, Ceroxydul und Zirconerde aufgelöst werden, doch sind dazu oft grofse Mengen des kohlensauren Alkali's erforderlich. Es ist bisweilen schwer, diese Substanzen zu unterscheiden, vorzüglich wenn nur kleine Mengen davon in der Auflösung enthalten sind; es kann dies jedoch geschehen, wenn das berücksichtigt wird, was in der ersten Abtheilung dieses Werkes von dem Verhalten dieser Substanzen gegen Reagentien gesagt worden ist. — Die Gegenwart der Titansäure, welche übrigens fast nie in Verbindungen, die im Wasser löslich sind, vorkommen kann, erkennt man, vorzüglich bei Abwesenheit von Kobaltoxyd und Manganoxydul, in dem unaufgelöst geblie-

benen Rückstande theils durch's Löthrohr (S. 252.), theils durch metallisches Zink (S. 249.); auch wird man schon auf die Anwesenheit von Titansäure geleitet, wenn durch's Kochen der aufgelösten Verbindung nach einem Zusatze von Säure, wie schon oben bemerkt wurde, ein schwer zu filtrirender Niederschlag entsteht (S. 247.). — Auch Tantalsäure kann in der sauer gemachten Auflösung nicht zugegen sein, da sie aus ihrer Auflösung in Kali durch Säuren gefällt wird, wie schon oben bemerkt wurde. — Die Gegenwart des Chromoxyds erkennt man sehr leicht bei der Behandlung vor dem Löthrohre, selbst wenn dasselbe nur in kleiner Menge zugegen ist; am besten ist es, die durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkte Fällung durch das Löthrohr auf Chrom zu untersuchen (S. 173.).

In dem durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff-Ammoniak erhaltenen Niederschlage können aufser den erwähnten Erden nicht füglich noch andere zugegen sein, denn die alkalischen Erden werden durch die genannten Fällungsmittel aus einer sauren Auflösung nur dann gefällt, wenn sie mit einer Säure verbunden sind, mit welcher sie eine im Wasser unlösliche Verbindung bilden. Wenn sie mit einem grofsen Ueberschufs einer solchen Säure verbunden sind, so können die sauren Salze derselben im Wasser löslich sein; eine solche Auflösung wird dann aber so behandelt, wie die Auflösung der im Wasser unlöslichen Substanzen vermittelst Säuren.

c) Die Flüssigkeit, welche von dem Niederschlage abfiltrirt worden ist, der durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak entstand, kann an Basen noch enthalten: Talkerde, Kalkerde, Strontianerde, Baryterde, Lithion, Natron und Kali. Auch wenn die Verbindung Ammoniak enthält, so befindet sich dasselbe in dieser Flüssigkeit; es ist jedoch schon oben, S. 510., erwähnt worden, dafs man, um dieses Alkali aufzufinden, einen

besonderen Theil der aufgelösten Verbindung anwenden mufs.

Man behandelt die Flüssigkeit so, wie es S. 505. angeführt worden ist; auch ist an diesem Orte gezeigt worden, wie die angeführten Basen, aufser Lithion, aufgefunden werden können. Die Gegenwart des Lithions läfst sich, wenn die Menge desselben nur gering ist, und besonders, wenn zugleich noch Talkerde und Kali oder Natron zugegen sind, sehr leicht übersehen; auch hat man oft kleine Mengen von Lithion für Talkerde gehalten. Hat man zuerst die Kalkerde, Strontianerde und die Baryterde durch kohlensaures Ammoniak auf die Weise geschieden, wie es S. 505. erwähnt wurde, so kann in dem erhaltenen Niederschlage kein Lithion enthalten sein, wenn die Flüssigkeit vor der Fällung mit kohlensaurem Ammoniak nicht zu concentrirt gewesen ist. Zu einem Theile der von den kohlensauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit setzt man darauf eine Auflösung von phosphorsaurem Natron, entsteht dadurch, selbst nach einiger Zeit, keine Fällung, so ist dies ein Beweis für die Abwesenheit des Lithions; wenn indessen dadurch ein Niederschlag entsteht, so enthält die Verbindung entweder Lithion oder Talkerde, oder auch beide zugleich. Um dies zu entscheiden, wird ein anderer Theil der von den kohlensauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft und geglüht, um die im trocknen Rückstande enthaltenen ammoniakalischen Salze zu verjagen. Der geglühte Rückstand löst sich bei Anwesenheit von Talkerde nur dann vollständig im Wasser auf, wenn die Basen an Schwefelsäure gebunden waren. Ist dies nicht der Fall, so wird nach dem Glühen zu dem Rückstande etwas Schwefelsäure gesetzt, und der Ueberschufs derselben durch gelindes Glühen vollständig verjagt. Man löst ihn darauf in einer geringen Menge Wassers auf, und setzt zur Auflösung eine Auflösung von rei-

nem Kali, welches in der neutralen Auflösung die Talkerde, aber nicht das Lithion fällt. Entsteht durch Kali keine Fällung, so war Lithion ohne Talkerde vorhanden; entsteht hingegen durch Kali eine Fällung, so mufs man sich noch in der von der Talkerde abfiltrirten Flüssigkeit von der Gegenwart oder von der Abwesenheit des Lithions überzeugen, indem man sie durch phosphorsaures Alkali prüft.

Schwerer ist es indessen, bei Gegenwart von Lithion und Talkerde sich zugleich auch von der Anwesenheit oder Abwesenheit des Kali's und Natrons zu überzeugen. Ist Lithion ohne Talkerde in der Verbindung, so dampft man einen Theil der von den kohlensauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rückstand, um die ammoniakalischen Salze zu verjagen; darauf löst man einen Theil des Rückstandes in möglichst wenigem Wasser oder in Weingeist, wenn er darin löslich ist, auf, und setzt zu dieser Auflösung eine Platinchloridauflösung, um sich von der Gegenwart des Kali's zu überzeugen. Man untersucht ferner in dem durch Abdampfen erhaltenen Rückstande eines Theiles der Auflösung, ob darin zu gleicher Zeit die Gegenwart des Natrons durch's Löthrohr zu finden sei (S. 15.). — Ist indessen Talkerde auch noch in der von den kohlensauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit gefunden worden, so trennt man die Talkerde von den Alkalien, Lithion, Natron und Kali, es mögen nun alle, oder nur einige von ihnen zugegen sein, auf die Weise, wie S. 506. bis S. 510. die Trennung der Talkerde vom Natron und Kali allein gezeigt worden ist. Am besten und sichersten ist es indessen, die Basen in schwefelsaure Salze zu verwandeln, wenn sie als solche nicht vorhanden sind, und die Trennung vermittelst einer Auflösung von essigsaurer Baryterde auf die Weise, wie es S. 509. gezeigt worden ist, zu bewirken, obgleich es dann freilich etwas schwer ist, das erhaltene schwerlösliche kohlensaure Lithion von

der Talkerde durch blofses Wasser zu trennen. Hat man die Alkalien im kohlensauren Zustande, so ist es nicht schwer zu untersuchen, welche von diesen Basen vorhanden sind.

B. Auffindung der Säuren.

Der Bequemlichkeit wegen sollen hier mit den Säuren solche einfache Stoffe abgehandelt werden, die mit Metallen salzähnliche Substanzen bilden, wie z. B. Jod, Brom u. s. w.; wie dies auch schon mit ähnlichen Stoffen in den früheren Anleitungen der Fall gewesen ist.

Die Gegenwart einiger Säuren, die in den Auflösungen ihrer Salze beim Erhitzen derselben durch Chlorwasserstoffsäure zu einer niedrigeren Oxydationsstufe reducirt werden, kann, wie schon bemerkt worden ist, durch den dabei sich entwickelnden Chlorgeruch vermuthet werden. Zu diesen Säuren gehören die Selensäure, die sich dabei in selenichte Säure verwandelt (S. 193.); die Chromsäure, die dabei in Chromoxyd verwandelt wird, besonders leicht, wenn zu der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Auflösung etwas Alkohol gesetzt wird (S. 273.); die Mangansäuren, die dadurch zu Manganoxydul reducirt werden (S. 279.).

Es ist schon oben bemerkt worden, dafs einige Säuren aus ihren Auflösungen durch Chlorwasserstoffsäure gefällt werden, wenn sie unlöslich im Wasser sind, und durch einen Ueberschufs von Säure nicht wieder aufgelöst werden. Es sind diese oben, S. 531., schon genannt worden, weshalb es nicht nöthig ist, hier weiter Rücksicht auf sie zu nehmen.

Es braucht ferner hier nicht Rücksicht genommen zu werden auf solche Säuren, welche durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle verwandelt, und als solche aus der sauren Auflösung abgeschieden werden; denn von diesen ist schon bei dem Gange der Untersuchung, um die Basen zu finden, geredet worden.

a) Als erster Versuch, welchen man mit einer unbekannten Substanz vorzunehmen hat, um dieselbe auf Säuren zu untersuchen, ist wohl anzurathen, dieselbe auf flüchtige Säuren zu prüfen. Dies geschieht auf die Weise, dafs man die Verbindung im trocknen und gepulverten Zustande in einem trocknen Probierglase mit concentrirter Schwefelsäure übergiefst, und wenn sogleich dadurch keine Wirkung wahrgenommen wird, das Ganze sehr mäfsig erhitzt. Die flüchtigen Säuren werden dadurch verjagt, und können dann schon oft durch den Geruch wahrgenommen werden; deutlicher erkennt man sie in einigen Fällen noch an den weifsen Nebeln, die entstehen, wenn ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab in das Probierglas so gesteckt wird, dafs er die Masse nicht unmittelbar berührt. Die Säuren, die durch Schwefelsäure, theils unzersetzt, theils zersetzt, verflüchtigt werden, sind: Schweflichte Säure, deren Gegenwart dann sogleich durch den bekannten stechenden Geruch derselben im freien Zustande wahrgenommen werden kann (S. 186.); Unterschwefelsäure und unterschweflichte Säure, welche beide durch Zersetzung vermittelst Säuren schweflichte Säure entwickeln (S. 183. und S. 189.); Salpetersäure, deren Salze in der Kälte bei der Behandlung mit Schwefelsäure farblose Dämpfe geben (S. 201.), welche aber noch auf andere Weise sich von den Salzen anderer flüchtiger Säuren auffallend unterscheiden; salpetrichte Säure, deren Salze, auf dieselbe Weise behandelt, gelbrothe Dämpfe geben (S. 203.); Chlorsäure, deren Salze bei der Behandlung mit Schwefelsäure chlorichte Säure entwickeln (S. 210.); Bromsäure, die in ihren Salzen durch Schwefelsäure in charakteristisch gefärbtes Bromgas und Sauerstoffgas zersetzt wird (S. 215.); Kohlensäure, deren Salze nicht blofs in fester Form, sondern auch in verdünnten Auflösungen nicht nur durch Schwefelsäure, sondern auch durch alle im Wasser auflösliche Säuren unter Brausen von entwei-

chendem Kohlensäuregas zersetzt werden (S. 316.); Oxalsäure, die im wasserhaltigen Zustande und in ihren Salzen durch Schwefelsäure unter Brausen in Kohlensäure- und in Kohlenoxydgas zersetzt wird (S. 321.).

Die concentrirte Schwefelsäure entwickelt ferner aus den meisten Chlormetallen, aber nicht aus allen, Chlorwasserstoffsäure (S. 331.); aus den meisten Brommetallen Bromgas, das durch seine Farbe leicht erkannt werden kann, so wie auch schweflichte Säure und Bromwasserstoffsäure (S. 336.); aus fast allen Jodmetallen entwickelt die concentrirte Schwefelsäure violett gefärbtes Jodgas und schweflichte Säure (S. 341.); aus den Fluormetallen Fluorwasserstoffsäure, die durch die Aetzung des Glases sich von allen anderen flüchtigen Säuren unterscheidet (S. 344.); aus den Kieselfluormetallen Fluorkieselgas und Fluorwasserstoffsäure (S. 351.); aus Borfluormetallen Fluorborgas und Fluorwasserstoffsäure (S. 354.). Die Schwefelmetalle entwickeln bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure theils Schwefelwasserstoffgas, theils schweflichte Säure.

Es ist leicht, eine durch Schwefelsäure aus ihren Salzen ausgetriebene flüchtige Säure zu erkennen, sie mag durch dieselbe unzersetzt oder zersetzt verjagt worden sein. In den meisten Fällen sieht man schon theils am Geruch, theils an der Farbe des entweichenden Gases, welche Säure in der Verbindung enthalten sein kann; um dann sicher zu sein, dafs man wirklich die rechte Säure gefunden hat, braucht man nur die Verbindung noch durch die Reagentien, gegen welche sich die in ihr enthaltene Säure charakteristisch verhält, und welche in der ersten Abtheilung dieses Bandes angegeben sind, zu prüfen. Wenn aber mehrere flüchtige Säuren zugleich in einer Verbindung enthalten sind, so kann man auf diese Weise die eine oder die andere Säure leicht übersehen.

Die schweflichtsauren Salze entwickeln bei der Zersetzung vermittelst Säuren den charakteristischen

Geruch der schweflichten Säure nur dann, wenn sie nicht mit solchen Salzen gemengt sind, die bei der Zersetzung vermittelst Schwefelsäure eine leicht oxydirende Säure, oder eine andere oxydirende Substanz entwickeln, wie z. B. die salpetersauren, chlorsauren u. s. w. Salze. Auch wenn ein schweflichtsaures Salz mit einem Schwefelmetalle gemengt ist, das durch Zersetzung vermittelst Säuren Schwefelwasserstoffgas entwickelt, so zerstört dies die frei gewordene schweflichte Säure (S. 186.); bei diesem Versuch kann dann so wenig das Schwefelmetall an dem sich entwickelnden Geruch nach Schwefelwasserstoff, als das schweflichtsaure Salz an dem Geruch nach schweflichter Säure erkannt werden, wenn nicht das eine oder das andere im Uebermaafse vorhanden ist. Die schweflichtsauren Salze lassen sich bei der Zersetzung mit Schwefelsäure eigentlich nur dann an dem Geruch nach schweflichter Säure erkennen, wenn sie mit kohlensauren oder oxalsauren Salzen, so wie mit Chlor oder Fluormetallen, oder auch mit Salzen, welche sogenannte feuerbeständige Säuren enthalten, zusammen vorkommen.

Von den unterschwefelsauren und unterschweflichtsauren Salzen gilt dasselbe. Wenn ein unterschweflichtsaures Salz mit einem im Wasser auflöslichen Schwefelmetalle zusammen vorkommt, wie dies der Fall ist, wenn Schwefel mit einem wasserhaltigen Alkali geschmolzen, oder mit der Auflösung desselben gekocht worden ist, so kann die Gegenwart dieses Salzes nur auf die Weise gefunden werden, dafs man die Auflösung mit einem neutralen Salze von Zinkoxyd im Ueberschufs vermischt; es wird dann durch das auflösliche Schwefelmetall Schwefelzink niedergeschlagen, während der Ueberschufs des Zinkoxyds, so wie das unterschweflichtsaure Salz aufgelöst bleibt. In der abfiltrirten Flüssigkeit erkennt man nun nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure die Gegenwart des unterschweflichtsauren Salzes an dem Geruch nach schweflichter Säure und dem Nie-

Niederschlage von Schwefel, der sich aus der Flüssigkeit absondert.

Die salpetersauren Salze, so wie die salpetrichtsauren Salze, entdeckt man, wenn sie auch mit mehreren andern Salzen gemengt sind, an der Eigenschaft, auf glühenden Kohlen zu verpuffen; die salpetersauren erkennt man in Mengungen auch noch daran, dafs sie gelbrothe Dämpfe von salpetrichter Säure entwickeln, wenn sie mit Kupferfeile und Schwefelsäure behandelt werden (S. 201.). In der concentrirten Auflösung können sie, wenn diese auch noch andere Salze enthält, recht gut durch ein Eisenoxydulsalz und Schwefelsäure (S. 200.), aber nicht immer durch Entfärbung der Indigoauflösung erkannt werden, weil auch andere, namentlich die chlorichtsauren Salze, eine ähnliche Wirkung auf Indigoauflösung zeigen.

Die Gegenwart der chlorsauren und bromsauren Salze läfst sich, wenn sie auch mit mehreren anderen Salzen gemengt vorkommen, leicht erkennen, da die meisten derselben im trocknen Zustande bei einer nicht sehr grofsen Hitze in einer kleinen Retorte Sauerstoffgas entwickeln (S. 209. u. S. 215.), und zwar schon bei einer weit niedrigeren Temperatur als die salpetersauren Salze. Aufser den chlorsauren und bromsauren Salzen ist dies auch bei den jodsauren Salzen der Fall (S. 217.).

Die kohlensauren Salze erkennt man von fast allen Salzen am leichtesten, wenn sie auch mit vielen anderen Salzen zusammen vorkommen, und zwar an dem geruchlosen Gas, das sich unter Brausen aus den Auflösungen derselben, selbst wenn diese ziemlich verdünnt sind, beim Zusatz von Säuren entwickelt. Es ist schon oben, S. 520., gezeigt worden, wie die Anwesenheit der Kohlensäure gefunden werden kann, wenn das Salz zugleich auch ein Schwefelmetall enthält, das durch Zersetzung mit Säuren, unter Brausen, Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Die Gegenwart der oxalsauren Salze findet man in der Auflösung durch das ausgezeichnete Verhalten derselben gegen eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde (S. 320.), selbst wenn auch andere Salze vorhanden sind, denn von allen unorganischen Säuren, die durch Schwefelsäure aus ihren Verbindungen ausgetrieben werden, zeigt keine ein gleiches Verhalten.

Die mangansauren und übermangansauren Salze sind durch die meisten ihrer Eigenschaften so leicht zu erkennen, dafs die Gegenwart derselben leicht gefunden werden kann, selbst wenn sie mit mehreren anderen Salzen zusammen vorkommen.

Die Chlormetalle lassen sich in den Auflösungen durch ihr Verhalten gegen eine Auflösung von Silberoxyd (S. 330.) leicht erkennen, selbst wenn auch sehr viele Salze anderer Säuren zugegen sind. Die Unauflöslichkeit des dadurch entstehenden Niederschlags in Salpetersäure ist bei diesen Untersuchungen ein besseres Erkennungsmittel des Chlorsilbers, als die Auflöslichkeit desselben in Ammoniak, da das Chlorsilber zwar durch Ammoniak sehr leicht aufgelöst wird, aber zu gleicher Zeit durch dasselbe oft Substanzen mit weifser Farbe aus der Auflösung gefällt werden können, wodurch das gefällte Chlorsilber einem Ungeübten oft unlöslich in Ammoniak zu sein scheinen kann. Dies ist z. B. der Fall, wenn in der Auflösung Quecksilberchlorid enthalten ist. Die Unauflöslichkeit in verdünnter Salpetersäure theilt, wie schon oben angeführt worden ist, das Chlorsilber mit dem Bromsilber und Jodsilber, so wie mit dem bromsauren Silberoxyde.

Die Brommetalle, Jodmetalle und bromsauren Salze lassen sich zwar leicht in Auflösungen entdecken, doch kann man, wenn diese zugegen sind, die Gegenwart eines Chlormetalles leicht übersehen. Wie man ein auflösliches Chlormetall entdecken kann, wenn es mit einem auflöslichen Jodmetalle zusammen in einer

Verbindung enthalten ist, wurde schon oben, S. 338., angeführt. Auf eine ähnliche Weise könnte auch ein Brommetall gefunden werden, wenn es zusammen mit einem Jodmetall vorkommen sollte. Schwerer läfst sich die Gegenwart eines Chlormetalles entdecken, wenn es mit einem Brommetall zusammen in einer Auflösung enthalten ist; am besten ist es dann, zu der Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd im Uebermaafs zu setzen, den erhaltenen Niederschlag zu filtriren, und zu der filtrirten Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zu setzen. Entsteht dadurch nur eine Opalisirung, so war in der Auflösung nur ein Brommetall, vielleicht auch eine sehr geringe Menge eines Chlormetalles; entsteht hingegen eine stärkere Trübung, so war gewifs Chlormetall auch zugegen.

Sind Chlormetalle, oder auch Brommetalle, mit einigen Salzen, die eine metallische Säure enthalten, gemengt, so können aus dieser Mengung durch concentrirte Schwefelsäure flüchtige, Chlor enthaltende Verbindungen entwickelt werden, die in einigen Fällen eine charakteristische Farbe haben, wie z. B. wenn chromsaure Salze mit den genannten Verbindungen gemengt sind (S. 276.).

Die Gegenwart der Fluormetalle kann auf die gewöhnliche Weise sehr leicht erkannt werden, selbst wenn diese mit allen anderen Salzen in einer zu untersuchenden Verbindung vorkommen sollten.

In den Kieselfluormetallen findet man die Gegenwart des Fluormetalles auf die bekannte Weise, und die Gegenwart des Fluorkiesels an der Fällung von Kieselsäure, die in der Auflösung derselben durch Alkalien entsteht (S. 350.).

Die Borfluormetalle erkennt man in allen Verbindungen daran, dafs sie bei der Zersetzung mit Schwefelsäure das Glas ätzen, und dann, mit Alkohol gemengt, der Flamme desselben eine grüne Farbe mittheilen.

Wie die Gegenwart der Schwefelmetalle in zu-

sammengesetzten Verbindungen gefunden werden kann, ist schon oben, S. 510., gezeigt worden.

b) Wenn durch Schwefelsäure aus der Verbindung keine flüchtige Säure, weder unzersetzt noch zersetzt, entwickelt worden ist, so können in der Verbindung enthalten sein: Jodsäure, Phosphorsäure, phosphorichte Säure, unterphosphorichte Säure, Borsäure, Kieselsäure und mehrere andere Säuren, von deren Auffindung indessen schon bei der Untersuchung, um die Basen zu erkennen, geredet worden ist; auch wird man, wenn Selensäure zugegen sein sollte, schon bei diesem Theile der Untersuchung darauf aufmerksam gemacht, weil dann die Verbindung beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickelt, während die Selensäure in selenichte Säure verwandelt wird, die sich durch Schwefelwasserstoff als Schwefelselen fällen läfst.

Die jodsauren Salze erkennt man daran, dafs sie beim Glühen Sauerstoffgas entwickeln und sich in Jodmetalle verwandeln, in denen man das Jod auf die angeführte Weise auffindet.

Die unterphosphorichtsauren Salze, so wie die phosphorichtsauren Salze, können daran leicht erkannt werden, dafs sie aus einer Quecksilberchloridauflösung, bei einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, Quecksilberchlorür fällen, doch mufs das Quecksilberchlorid im Uebermaafs vorhanden sein, weil sonst metallisches Quecksilber aus der Auflösung gefällt wird (S. 229. und S. 232.). Aufserdem verhalten sich diese Salze beim Glühen so charakteristisch, dafs sie mit anderen nicht verwechselt werden können. Werden unterphosphorichtsaure Salze mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so zersetzen sie dieselbe, entwickeln schweflichte Säure, und verwandeln sich in Phosphorsäure.

Die Kieselsäure wird aus ihren alkalischen Auflösungen vollständig abgeschieden, wenn die mit Chlorwasserstoffsäure übersättigte Auflösung bis zur Trocknifs

abgedampft, und der Rückstand mit Wasser behandelt wird (S. 239.).

Wie Phosphorsäure und Borsäure in zusammengesetzten Verbindungen zu entdecken sind, ist schon oben, S. 511., gezeigt worden.

2) *Qualitative Untersuchung der im Wasser unlöslichen Substanzen.*

Ist die Substanz im Wasser unlöslich, so wird sie in Chlorwasserstoffsäure, oder in einigen Fällen in Salpetersäure oder in Königswasser aufgelöst. Bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure in der Wärme entwickeln mehrere unlösliche Superoxyde Chlor. Dies geschieht bei chromsauren, vanadinsauren, selensauren, übermangansauren und mangansauren Salzen; ferner beim Ceroxyd, Manganoxyd und Mangansuperoxyd, Kobaltsuperoxyd, Nickelsuperoxyd, rothen und braunen Bleisuperoxyd, so wie noch bei anderen Superoxyden, die seltener vorkommen.

Die Auflösung der Verbindung in einer Säure wird darauf mit Schwefelwasserstoff behandelt, und der Gang der Untersuchung so fortgesetzt, wie bei den im Wasser löslichen Verbindungen. Es ist indessen hierbei alles das zu berücksichtigen, was bei der Analyse zusammengesetzter unlöslicher Verbindungen, S. 514., gesagt worden ist.

Zu den Verbindungen, welche durch Säuren nur theilweise aufgelöst werden, gehören viele Verbindungen der Kieselsäure mit Basen, von denen die Basen sich in der Säure auflösen, während die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt (S. 241.).

Zu den im Wasser und in Säuren unlöslichen Substanzen gehören aufser denen, die S. 527. angeführt worden sind, noch mehrere einfache Oxyde, wenn diese stark

geglüht worden sind, wie Chromoxyd, Zinnoxyd, Titansäure u. s. w., so wie viele Verbindungen der Kieselsäure mit Basen (S. 241.). Von der qualitativen Untersuchung der Verbindungen der Kieselsäure soll im folgenden Abschnitte noch besonders die Rede sein. Die anderen genannten Substanzen lösen sich nach dem Glühen mit dem Dreifachen ihres Gewichtes an kohlensaurem Kali oder Natron in Chlorwasserstoffsäure auf.

XI. *Anleitung zur qualitativen Untersuchung von einigen häufiger vorkommenden Substanzen, die nur gewisse Bestandtheile enthalten, und deren Untersuchung man sich durch einen besondern Gang erleichtern kann.*

Zu den Substanzen, in denen nur gewisse Bestandtheile vorkommen, und deren qualitative Analyse man sich sehr erleichtern kann, gehören besonders die in der Natur vorkommenden kieselsauren Verbindungen und die Mineralwässer.

1) *Ueber die Analyse der in der Natur vorkommenden kieselsauren Verbindungen.*

Diese Verbindungen, welche den gröfsten Theil der Mineralien bilden, erkennt man und unterscheidet sie von anderen nicht kieselsäurehaltigen Mineralien am leichtesten durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre. Werden sie nämlich auf Kohle mit Phosphorsalz geschmolzen, so bleibt dabei die Kieselsäure ungelöst zurück, welche während des Blasens in der flüssigen Kugel wie eine durchscheinende, aufgeschwollene Masse schwimmt (S. 243.).

Von den Verbindungen der Kieselsäure enthalten die meisten nur wenige, und meistentheils dieselben Bestand-

theile, nur in verschiedenen relativen Verhältnissen. Man kann sie daher füglich mit den organischen Substanzen vergleichen, die auch nur aus wenigen Bestandtheilen bestehen, und durch Verschiedenheit des relativen Verhältnisses ihrer Bestandtheile so grofse Mannigfaltigkeit zeigen. Die gewöhnlichen Bestandtheile, auf welche man unbekannte kieselsaure Verbindungen immer untersuchen mufs, sind, aufser Kieselsäure, noch: Thonerde, Kalkerde, Talkerde, Eisenoxydul, so wie oft gröfsere oder kleinere Spuren von Manganoxydul und ein Alkali, und auch wohl Wasser. Aufser diesen Bestandtheilen enthalten einige kieselsaure Verbindungen bisweilen noch selten vorkommende Oxyde, von deren Gegenwart man sich oft durch das Löthrohr leicht überzeugen kann. Wenn diese aber nicht zugegen sind, so ist der Gang, den man bei der qualitativen Untersuchung dieser kieselsauren Verbindungen zu wählen hat, sehr einfach; auch ist es in dem Fall, wenn die Bestandtheile der Verbindung quantitativ bestimmt werden sollen, fast nicht nöthig, eine qualitative Untersuchung vorhergehen zu lassen, sondern man kann gleich mit derselben nach den Vorschriften anfangen, die im zweiten Bande dieses Werkes in dem Abschnitte: Kiesel, werden gegeben werden.

Um eine kieselsaure Verbindung auf nassem Wege zu untersuchen, mufs man sie im fein zerriebenen Zustande mit Chlorwasserstoffsäure, wenn sie sich dadurch zersetzen läfst, auf die Weise, wie es S. 241. angeführt worden ist, behandeln; ein anderer Theil derselben wird vorher erst, wie es S. 472. gezeigt worden ist, auf Wasser geprüft. Dieser Theil der Verbindung kann dann nicht mehr zur ferneren qualitativen Untersuchung dienen, da sehr oft die Verbindungen nach dem Erhitzen der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure widerstehen, wenn sie auch vorher durch dieselbe zersetzt werden konnten (S. 243.). Die bei der Zersetzung abgeschiedene Kieselsäure wird abfiltrirt und ausgesüfst, und darauf unter-

sucht, ob sie rein ist. Zu dem Ende prüft man etwas derselben durch Soda vermittelst des Löthrohrs (S. 244.); wenn indessen durch Soda die Kieselsäure zu einer klaren Perle aufgelöst wird, so ist dies noch kein Beweis von der vollkommenen Reinheit derselben. Man löst die Kieselsäure darauf in einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron in der Wärme auf. Dies geschieht leichter, wenn sie nicht geglüht worden ist, als nach dem Glühen (S. 239.). Das Aufgelöste gieſst man vom Ungelösten ab, ehe es zu einer Gallerte erstarrt, und sucht durch eine neue Menge von einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron eine vollständige Lösung des Rückstandes zu bewirken. Erfolgt eine solche, so kann man so ziemlich von der Reinheit der Kieselsäure überzeugt sein; erfolgt sie nicht, so ist die ausgeschiedene Kieselsäure nicht rein. In den meisten Fällen ist dann die Zersetzung der Verbindung vermittelst Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig gewesen, und der vom kohlensauren Alkali ungelöste Rückstand besteht dann gewöhnlich aus einem unzersetzten Theile der kieselsauren Verbindung, welcher der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure widerstanden hat, weil er nicht fein genug zerrieben war; man muſs deshalb ihn feiner reiben, und ihn vollständig durch Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen suchen.

In einigen seltenen Fällen indessen bleiben durch Chlorwasserstoffsäure Spuren von Verbindungen ungelöst. Dies ist z. B. bei beryllerdehaltigen Substanzen der Fall. Die Beryllerde bildet manchmal mit einigen Metalloxyden, wie z. B. mit dem Zinnoxyd, Ceroxyd und Manganoxyd, Verbindungen, die unvollständig von Säuren zersetzt werden. Es wird darüber weiter unten ausführlich geredet werden.

Hat man sich durch das Löthrohr überzeugt, daſs viel Eisen in der zur Untersuchung angewandten Verbindung enthalten ist, so setzt man zu der von der Kie-

selsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit, zu welcher das Aussüfsungswasser noch nicht hinzugefügt werden darf, etwas Salpetersäure, und erhitzt sie damit, um das in der Verbindung vorkommende Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln; darauf wird das Aussüfsungswasser hinzugesetzt. Ist indessen kein Eisen in der Verbindung, so mufs der Zusatz von Salpetersäure unterlassen werden. Man setzt darauf Ammoniak zu der Flüssigkeit, so dafs es etwas vorwaltet, und filtrirt den erhaltenen Niederschlag so schnell wie möglich. Dieser Niederschlag kann aus Thonerde und Eisenoxyd bestehen, wenn diese vorhanden sind; ist er rein weifs, so besteht er nur aus Thonerde; ist er mehr oder weniger braun gefärbt, so besteht er entweder aus Eisenoxyd allein, oder aus Eisenoxyd und Thonerde. Man nimmt ihn feucht vom Filtrum, kocht ihn mit einer Auflösung von reinem Kali, und filtrirt das unaufgelöste Eisenoxyd. Zu der abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit setzt man darauf eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so war Thonerde vorhanden.

War in der Substanz Talkerde und Manganoxydul vorhanden, so werden auch Antheile davon durch das Ammoniak gefällt, und zwar desto mehr, je weniger sauer die Flüssigkeit war, die mit Ammoniak versetzt wurde. War sie hinlänglich sauer, so sind die Mengen davon gering, so dafs sie bei einer qualitativen Untersuchung nicht berücksichtigt zu werden brauchen. Es wird jedoch durch einen geringen Antheil von Manganoxydul der durch Ammoniak gefällte Niederschlag nach einiger Zeit braun gefärbt, indem sich das Manganoxydul zu Manganoxyd oxydirt.

Wenn weder Thonerde noch Eisenoxydul vorhanden sind, so entsteht in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit durch Ammoniak keine Fällung, oder wenn durch einen grofsen Gehalt an Talkerde und Man-

ganoxydul eine Fällung entstehen sollte, so löst sich diese doch in einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak vollständig auf, was bei Anwesenheit von Thonerde und Eisenoxyd nicht der Fall ist.

Zu der Flüssigkeit, welche von dem durch Ammoniak entstandenen Niederschlage abfiltrirt worden ist, setzt man eine Auflösung von Oxalsäure und Ammoniak, so dafs das Ammoniak etwas vorwaltet, oder man versetzt sie mit einer Auflösung von oxalsaurem Ammoniak. Hierdurch wird die Kalkerde gefällt; man kann von der Abwesenheit derselben überzeugt sein, wenn durch oxalsaures Ammoniak kein Niederschlag, auch nicht nach längerer Zeit, entsteht. Die gefällte oxalsaure Kalkerde kann oft etwas oxalsaures Manganoxydul enthalten, und erhält dann, wenn ein Ueberschufs von Ammoniak vorhanden ist, eine bräunliche Farbe. Man läfst die oxalsaure Kalkerde noch längere Zeit stehen, und erwärmt sie etwas, damit sie sich gut absetzen kann; darauf wird sie filtrirt.

Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man nun zuerst etwas oxalsaures Ammoniak, um zu prüfen, ob alle Kalkerde gefällt sei, welche Vorsicht man nie unterlassen mufs. Darauf wird zu einem Theile derselben etwas von einer Auflösung von phosphorsaurem Natron und etwas Ammoniak gesetzt, wenn letzteres nicht schon hinlänglich im Ueberschufs vorhanden ist. Entsteht dann ein Niederschlag, so ist dies ein Beweis für die Gegenwart der Talkerde.

Anfänger können sehr leicht darin fehlen, dafs sie die Kalkerde, wenn diese in der Auflösung enthalten ist, nicht ganz vollständig durch eine Auflösung von oxalsaurem Ammoniak, besonders aus verdünnten Auflösungen, fällen, und dann in der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten ammoniakalischen Flüssigkeit Talkerde zu finden glauben, wenn sie durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron einen Niederschlag erhalten, der dann

manchmal nur aus phosphorsaurer Kalkerde besteht. Es ist daher nicht unzweckmäfsig, die gefällte phosphorsaure Ammoniak-Talkerde auf einen Gehalt an Kalkerde zu prüfen. Dies geschieht am besten, wenn man sie in Chlorwasserstoffsäure auflöst, und etwas Schwefelsäure und Alkohol in ziemlicher Menge zur Auflösung hinzufügt, wodurch selbst bei Anwesenheit einer geringen Menge von Kalkerde eine Fällung von schwefelsaurer Kalkerde entsteht. Enthielt die gefällte Talkerde keine Kalkerde, so entsteht hierdurch kein Niederschlag.

Wenn keine Talkerde in der Verbindung enthalten ist, so wird ein anderer Theil der Auflösung, zu welcher kein phosphorsaures Natron gesetzt worden ist, zur Trocknifs abgedampft, und das Abgedampfte geglüht, um die ammoniakalischen Salze zu verjagen. Wenn während der Untersuchung keine Salpetersäure zur Oxydation des Eisenoxyduls zur Auflösung gesetzt worden ist, so kann das Glühen der abgedampften Masse sehr gut in einem Platintiegel geschehen; nach dem Glühen bleibt das Alkali als Chlormetall zurück. Man löst es in wenigem Wasser auf, und bestimmt nach den Regeln, die S. 506. und S. 539. gegeben worden sind, die Natur desselben. Bei der Auflösung der alkalischen Chlormetalle bleibt gewöhnlich noch etwas Kieselsäure ungelöst zurück.

Enthält indessen die kieselsaure Verbindung Talkerde, so ist die Untersuchung auf Alkali schwieriger. Man mufs dann mit dem Theile der Auflösung, zu welchem kein phosphorsaures Natron gesetzt worden ist, gerade so verfahren, wie es S. 508. gezeigt worden ist. Es ist jedoch zu bemerken, dafs die kieselsauren Verbindungen, die sich durch Säuren leicht aufschliefsen lassen, nur selten Talkerde und ein Alkali zugleich enthalten.

Die Gegenwart des Manganoxyduls, von dem sich gewöhnlich nur sehr kleine Mengen in den kieselsauren Verbindungen befinden, findet man, wenn die Menge

desselben nur gering ist, leichter durch das Löthrohr, als es durch eine Analyse auf nassem Wege geschehen kann (S. 60.).

Wird die kieselsaure Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt, so schmilzt man sie in einem Platintiegel im fein zertheilten Zustande mit dem Dreifachen ihres Gewichtes an kohlensaurem Kali oder Natron. Am besten ist es, sie vorher zu schlämmen. Mengt man die kieselsaure Verbindung mit einem Gemenge von ungefähr 5 Theilen kohlensaurem Kali und 4 Theilen kohlensaurem Natron, und erhitzt sie damit in einem kleinen Platintiegel, so schmilzt sie damit schon bei der Hitze einer guten Weingeistlampe vollkommen zusammen, und kann dadurch schon vollkommen zersetzt werden; es ist dann indessen gut, mehr als das Dreifache von kohlensaurem Alkali zu nehmen. Beim Schmelzen findet eine Entwickelung von Kohlensäure statt, wodurch ein Spritzen entsteht, weshalb diese Methode bei quantitativen Untersuchungen nicht angewandt werden darf.

Die geglühte Masse, die theils geschmolzen, theils nur zusammengesintert sein kann (S. 241.), wird erst mit Wasser behandelt, und dann die Flüssigkeit mit einem Uebermaafse von Chlorwasserstoffsäure versetzt. Die wäfsrige Flüssigkeit ist grün, wie die geglühte Masse selbst, wenn auch nur wenig Manganoxydul vorhanden ist. Die grüne Flüssigkeit wird durch eine geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure roth, und endlich durch einen Ueberschufs derselben, wenn sie zugleich etwas erwärmt wird, entfärbt, wobei Chlor entwickelt wird (S. 282.), weshalb diese Uebersättigung vermittelst Chlorwasserstoffsäure nicht in einem Platingefäfse geschehen darf.

Die saure Auflösung wird in einer Porcellanschale bis zur Trocknifs abgedampft, und der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt (S. 239.). Da indessen Talkerde, Thonerde und Eisenoxyd, wenn ihre Auflösungen in Chlorwasser-

stoffsäure abgedampft, und nach dem Abdampfen etwas zu stark erhitzt worden sind, bei der Behandlung mit Wasser theilweise ungelöst zurückbleiben können, so wird die bis zur Trocknifs abgedampfte Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gleichmäfsig befeuchtet, und ungefähr eine Viertelstunde damit in Berührung gelassen. Man setzt darauf Wasser hinzu, filtrirt die ungelöste Kieselsäure, und behandelt die davon abfiltrirte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit auf dieselbe Weise, wie die von der Kieselsäure getrennte chlorwasserstoffsaure Auflösung, die man erhält, wenn kieselsäurehaltige Substanzen durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden.

Wenn indessen in der kieselsauren Verbindung ein Alkali enthalten ist, so kann die Gegenwart desselben nicht gefunden werden, wenn man die Verbindung mit kohlensaurem Kali oder Natron behandelt. Um sich von der Anwesenheit oder Abwesenheit des Alkali's in der Verbindung zu überzeugen, mufs noch eine besondere Untersuchung angestellt werden. Für eine qualitative Untersuchung geschieht dies hinlänglich genau, wenn die fein geschlämmte kieselsaure Verbindung mit ungefähr dem Vier- oder Fünffachen ihres Gewichtes an fein gepulverter salpetersaurer Baryterde gemengt, und in einem geräumigen Silbertiegel vorsichtig so lange geglüht wird, bis die salpetersaure Baryterde zersetzt ist. Es ist gut, die fein geriebene salpetersaure Baryterde, vor der Mengung mit der kieselsauren Verbindung, erst längere Zeit zu trocknen, damit sie nicht bei der Einwirkung der Hitze zu stark decrepitirt. Das Erhitzen kann im Anfange durch die Flamme einer Spirituslampe geschehen. Die Masse steigt zuerst sehr, sobald die salpetersaure Baryterde anfängt sich zu zersetzen; wenn sie nicht mehr zu steigen scheint, erhitzt man den Silbertiegel durch ein Kohlenfeuer so stark, als er es, ohne zu schmelzen, erträgt.

Nach dem Glühen wird die Masse mit Wasser aufgeweicht, und dann in einem Glase mit Chlorwasserstoff-

säure übersättigt. Die saure Flüssigkeit wird in einer Porcellanschale bis zur Trocknifs abgedampft, und die trockne Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, worauf man sie ungefähr eine Viertelstunde stehen läfst; hierauf übergiefst man sie mit Wasser, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt, die dann abfiltrirt wird. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man zuerst etwas Schwefelsäure, so dafs der gröfste Theil, aber nicht die ganze Menge der Baryterde als schwefelsaure Baryterde gefällt wird; darauf übersättigt man sie, ohne vorher zu filtriren, mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, wodurch die in der Auflösung noch enthaltene Baryterde, so wie die Thonerde und das Eisenoxyd der kieselsauren Verbindung, gefällt werden. Der Niederschlag wird nun abfiltrirt und die Auflösung durch Abdampfen concentrirt, wodurch zugleich auch der gröfste Theil des Ueberschusses vom kohlensauren Ammoniak verflüchtigt wird. Hierauf setzt man noch etwas Schwefelsäure zu derselben, um eine kleine Menge von Baryterde, die in der Flüssigkeit noch enthalten sein könnte, da die kohlensaure Baryterde nicht vollkommen unlöslich in Wasser ist, dadurch zu fällen. Gewöhnlich enthält die Auflösung indessen nur dann noch Baryterde, wenn der durch kohlensaures Ammoniak entstandene Niederschlag sehr lange ausgesüfst worden ist. Man mufs sich jedoch hüten, zu viel Schwefelsäure hinzuzufügen.

Nach dem Filtriren des etwa erhaltenen Niederschlages dampft man die Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab, und glühet die abgedampfte Masse, um die ammoniakalischen Salze zu zerstören; es bleibt dann das in der Verbindung enthaltene Alkali im schwefelsauren Zustande zurück, und kann nun seiner Natur nach näher bestimmt werden. Sind mehrere Alkalien in der Verbindung, so findet man diese auf die Weise, wie es S. 506. und S. 539. angegeben worden ist.

War Talkerde in der Verbindung, so befindet sich

auch diese im schwefelsauren Zustande nebem dem schwefelsauren Alkali, und wird von demselben so getrennt, wie es S. 508. angegeben worden ist. Die Zersetzung der kieselsauren Verbindungen darf bei quantitativen Analysen nicht durch salpetersaure Baryterde geschehen, wie dies im zweiten Theile dieses Werkes weiter wird erörtert werden; bei qualitativen Untersuchungen ist es jedoch vortheilhafter, die Zersetzung hierdurch, und nicht durch kohlensaure Baryterde, zu bewirken.

Eine andere Methode, um bei qualitativen Untersuchungen die kieselsauren Verbindungen, welche ein Alkali enthalten und sich durch Säuren nicht zersetzen lassen, aufzuschliefsen, ist folgende: Man mengt die fein geschlämmte kieselsaure Verbindung in einer Platinschale oder in einem etwas geräumigen Platintiegel mit ungefähr 5 Theilen fein gepulverten Flufsspaths, der frei von metallischen Beimengungen sein mufs. Zu dieser Mengung setzt man so viel concentrirte Schwefelsäure hinzu, dafs das Ganze, wenn es umgerührt worden ist, einen Brei bildet; man darf sich hierbei nur eines Platinstabes und nicht eines Glasstabes bedienen. Darauf erwärmt man das Platingefäfs bis zum schwachen Glühen, so dafs sich, aufser Fluorkieselgas und Fluorwasserstoffgas, auch die überschüssige Schwefelsäure verflüchtigt.

Nach dem Erkalten spült man die geglühte Masse in ein Becherglas, gieſst Wasser auf dieselbe, und läfst sie längere Zeit damit warm digeriren. Was dann noch ungelöst bleibt, besteht gröfstentheils aus schwefelsaurer Kalkerde. Der Rückstand wird abfiltrirt und einige Male ausgesüfst. Darauf setzt man zu der filtrirten Flüssigkeit eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, oder auch eine Auflösung von oxalsaurem Ammoniak und freies Ammoniak, um das Eisenoxyd, die Thonerde und die Kalkerde, welche letztere durch die Schwefelsäure nicht vollständig ausgeschieden ist, vollkommen zu fällen. Den Niederschlag läfst man sich vollständig absetzen, und filtrirt

ihn dann. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird darauf bis zur Trocknifs abgedampft, und die abgedampfte Masse in einem Platintiegel geglüht. Der geglühte Rückstand besteht aus schwefelsaurem Alkali, das indessen mit schwefelsaurer Talkerde gemengt sein kann, wenn Talkerde in der zu untersuchenden Verbindung enthalten ist. — Diese Methode kann auch unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaafsregeln, wie im zweiten Theile gezeigt werden wird, bei quantitativen Untersuchungen angewandt werden; sie eignet sich jedoch besser zur blofsen Entdeckung eines Alkali's in kieselsauren Verbindungen.

Am besten ist es jedoch, sowohl bei qualitativen, als auch bei quantitativen Untersuchungen, die kieselsaure Verbindung, wenn sie sich durch Chlorwasserstoffsäure nicht aufschliefsen läfst, und das Alkali in derselben bestimmt werden soll, durch concentrirte Fluorwasserstoffsäure zu zersetzen. Diese Methode kann man indessen nur dann anwenden, wenn man im Besitz einer Platinretorte ist, da sich die Fluorwasserstoffsäure nicht gut aufbewahren läfst, und sich aus gepulvertem Flufsspath und concentrirter Schwefelsäure nur durch Destillation in einer Platinretorte rein und schnell bereiten läfst. In Ermangelung einer Platinretorte ist man gezwungen, eine Retorte von Blei zu nehmen.

Die Fluorwasserstoffsäure kann nur im concentrirten Zustande zur Zersetzung angewandt werden. Das fein geschlämmte und getrocknete Pulver der zu untersuchenden kieselsauren Verbindung übergiefst man damit in einem Platintiegel, wodurch eine heftige Einwirkung geschieht, und rührt das Ganze mit einem Platinspaten um. Darauf setzt man behutsam Schwefelsäure hinzu, und dampft alles bis zur Trocknifs ab, wobei man zuletzt das Platingefäfs bis zum schwachen Glühen erhitzt, um alles entstandene Fluorkieselgas, so wie das Fluorwasserstoffgas und die überschüssige Schwefelsäure, vollständig zu verflüchtigen. Der geglühte Rückstand kann mit etwas concentrirter Chlor-

Chlorwasserstoffsäure befeuchtet werden, um Thonerde, Eisenoxyd und Talkerde, deren Verbindungen durch's starke Erhitzen im Wasser unlöslich werden, wieder auflöslich darin zu machen.

Bei dieser Methode, die kieselsauren Verbindungen durch Fluorwasserstoffsäure zu zersetzen, kann man recht gut die Gegenwart aller Bestandtheile, die Kieselsäure ausgenommen, die als Fluorkieselgas verflüchtigt wird, in der zu untersuchenden Verbindung auffinden. Die mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtete Masse wird nach einer Viertelstunde mit Wasser übergossen, wobei etwas Kieselsäure unaufgelöst zurückbleibt; man darf sie indessen nicht sogleich filtriren, weil sie sonst leicht durch das Filtrum geht und die Flüssigkeit trübe macht.

Enthält die Verbindung Kalkerde, so mufs der vom Wasser ungelöst bleibende Rückstand gut ausgesüfst werden, damit die entstandene schwefelsaure Kalkerde vom Wasser aufgelöst wird. Die Auflösung wird darauf mit Ammoniak versetzt, wodurch Eisenoxyd und Thonerde gefällt werden. Nach dem Filtriren wird dann die Kalkerde durch Oxalsäure und Ammoniak niedergeschlagen, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft. Die abgedampfte Masse wird nun noch geglühet, um die ammoniakalischen Salze zu verjagen, worauf dann das Alkali im schwefelsauren Zustande zurückbleibt. Es kann mit schwefelsaurer Talkerde gemengt sein, wenn diese vorhanden war.

Es giebt nun noch einige wenige kieselsaure Verbindungen, welche sich weder durch Säure noch durch Glühen mit kohlensaurem Alkali vollständig zersetzen lassen, und auch der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure widerstehen. Sie sind S. 243. aufgeführt worden. Bei einer qualitativen Untersuchung geschieht die Zersetzung derselben auf folgende Weise: Man übergiefst die fein geschlämmte Verbindung in einem Silbertiegel mit einer sehr concentrirten Auflösung von reinem Kali, und dampft diese

darauf unter Umrühren mit einem Silberspaten schnell zur Trocknifs ab; hierauf glüht man die trockne Masse im Tiegel so stark, als es das Silber, ohne zu schmelzen, erträgt. Die geglühte Masse wird dann mit Wasser aufgeweicht und in ein Becherglas gespült, worauf sie so behandelt wird, wie kieselsaure Verbindungen, die mit kohlensaurem Alkali geglüht worden sind.

Es giebt indessen noch mehrere in der Natur vorkommende kieselsaure Verbindungen, welche aufser den erwähnten häufiger vorkommenden Bestandtheilen noch andere seltenere enthalten. Diese in den kieselsauren Verbindungen seltener vorkommenden Bestandtheile sind oft in sehr kleinen Mengen in denselben enthalten, und werden daher oft bei qualitativen Untersuchungen übersehen. Bei der Anführung derselben soll daher nicht nur erwähnt werden, in welchen kieselsauren Verbindungen sie bisher angetroffen worden sind, sondern auch auf welche Weise am besten ihre Gegenwart gefunden werden kann.

1) Baryterde. Sie ist bis jetzt nur in Barytharmotom, und auch im Brewsterit angetroffen worden. Man scheidet sie am besten gleich aus der von der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit vermittelst eines Zusatzes von Schwefelsäure, wodurch sie als unlösliche schwefelsaure Baryterde gefällt wird. Wenn in dem Minerale auch viel Kalkerde enthalten sein sollte, so kann zugleich auch schwefelsaure Kalkerde gefällt werden, welche sich aber von der schwefelsauren Baryterde schon durch blofses Wasser trennen läfst. — Nur wenn Strontianerde oder Bleioxyd in der Verbindung enthalten sein sollten, würden diese zugleich auch aus der chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit durch Schwefelsäure gefällt werden. Wie die Baryterde von diesen im schwefelsauren Zustande unterschieden werden kann, ist S. 527. angegeben worden.

2) Strontianerde. Sie ist von Connel gemeinschaftlich mit Baryterde und Kalkerde im Brewsterit

gefunden worden. Man schlägt sie aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit vermittelst Schwefelsäure nieder, und trennt sie von der Baryterde, und auch von der Kalkerde, wenn etwas von dieser gefällt sein sollte, nach den Methoden, welche Seite 527. angegeben worden sind.

3) Beryllerde. Sie findet sich im Smaragd, Euklas, Cymophan und Helvin. In den ersten drei dieser Verbindungen kommt sie mit Thonerde zusammen vor, mit welcher sie leicht verwechselt werden kann. Wenn man bei der Analyse zu der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit Ammoniak gesetzt hat, so ist in dem dadurch hervorgebrachten Niederschlage die Beryllerde enthalten, wenn sie in der Verbindung zugegen ist. Um die Gegenwart derselben zu finden, löst man den erhaltenen Niederschlag noch feucht in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure auf, und setzt zu der concentrirten Auflösung eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak in einem etwas grofsen Ueberschufs; hiermit läfst man den Niederschlag einige Zeit, am besten in einer Flasche, die verkorkt werden kann, in Berührung. Nach dem Filtriren des unaufgelösten Rückstandes findet sich die Beryllerde in der abfiltrirten Flüssigkeit, und kann aus derselben durch Abdampfen erhalten werden. Man prüft sie mit den Reagentien auf die Weise, wie es S. 44. angegeben worden ist.

Im Helvin ist so viel Manganoxydul enthalten, dafs die Beryllerde, wenn sie durch Ammoniak gefällt und nicht schnell filtrirt worden ist, leicht durch Manganoxyd verunreinigt wird, von welchem sie indessen durch Auflösung in reinem Kali getrennt werden kann.

Aufserdem kommt die Beryllerde in kleinen Quantitäten noch in einigen Arten von Gadolinit vor; bei der Analyse derselben kann sie von der Yttererde durch Auflösung in reinem Kali getrennt werden.

Da die Beryllerde viel Aehnlichkeit mit der Thon-

erde hat, so ist es nothwendig, die bei der Analyse kieselsaurer Verbindungen erhaltene Thonerde auf Beryllerde zu untersuchen. Dies geschieht schon auf die Weise, dafs man die Thonerde vermittelst salpetersaurer Kobaltauflösung durch das Löthrohr untersucht (S. 46.). Erhält man dadurch eine reine blaue Farbe, so ist die Thonerde rein von Beryllerde; erhält man indessen dadurch ein schmutziges Blau, so ist es rathsam, die Thonerde auf einen Gehalt an Beryllerde zu prüfen.

4) Thorerde. Diese Erde ist von Berzelius nur im Thorit aufgefunden, und von ihm auf folgende Weise aus demselben dargestellt und von den anderen Bestandtheilen getrennt worden. Nachdem das Mineral im pulverförmigen Zustande durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt worden war, wurde die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die saure Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas von Spuren von Bleioxyd und Zinnoxyd getrennt. Die von den gefällten Schwefelmetallen getrennte Flüssigkeit wurde zur Trocknifs abgedunstet, in Wasser wiederum aufgelöst, und die Lösung mit einer Auflösung von Kali gekocht, wodurch eine Spur von Thonerde sich auflöste, die Thorerde aber gefällt wurde. Um sie von Eisenoxyd, Manganoxydul und Uranoxyd zu trennen, wurde sie wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst; die Auflösung wurde mit Ammoniak neutralisirt, und durch Abdunsten concentrirt. Hierauf wurden Krystalle von schwefelsaurem Kali so lange damit in Berührung gelassen, als noch etwas davon aufgenommen wurde; der hierdurch entstandene pulverförmige weifse Niederschlag wurde mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali gewaschen, in welcher das Doppelsalz der Thorerde unlöslich ist (S. 48.), dann in heifsem Wasser aufgelöst, und durch eine Auflösung von Kali wiederum gefällt.

5) Yttererde. Sie findet sich in den Gadolini-

ten, auch im Orthit und Pyrorthit. Wenn zu der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit Ammoniak gesetzt wird, so befindet sich in dem dadurch entstandenen Niederschlage die Yttererde. Durch Behandlung mit einer Auflösung von reinem Kali trennt man die Thonerde und Beryllerde davon, wenn diese zugegen sein sollten. Den vom Kali ungelöst gebliebenen Rückstand löst man in Chlorwasserstoffsäure auf, verdünnt die Auflösung mit wenigem Wasser, und fällt aus derselben durch eine Krystallrinde von schwefelsaurem Kali das in den Gadoliniten und Orthiten immer befindliche Ceroxydul, indem man die Auflösung mit den Krystallen des Salzes 24 Stunden in Berührung läfst; der hierdurch entstehende Niederschlag wird mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali ausgesüfst, in welcher das Ceroxydul unlöslich, die Yttererde aber auflöslich ist (S. 50. und S. 52.). In der abfiltrirten Flüssigkeit ist dann die Yttererde enthalten, die aus derselben durch Ammoniak gefällt werden kann, wodurch indessen zugleich auch Eisenoxyd gefällt wird, das in den erwähnten Mineralien als Eisenoxydul zugegen ist. Man kann beide schon hinreichend trennen, wenn man vor der Fällung mit Ammoniak die saure Flüssigkeit genau durch Ammoniak nur sättigt, und dann eine Auflösung von bernsteinsaurem Ammoniak hinzufügt, wodurch das Eisenoxyd als bernsteinsaures Salz gefällt wird. Setzt man darauf zur abfiltrirten Flüssigkeit Ammoniak im Ueberschufs, so wird dadurch die Yttererde gefällt.

6) Ceroxydul. Es findet sich im Cerit, Cerin, so wie auch in den Gadoliniten, Orthit, Pyrorthit, überhaupt in allen Mineralien, in welchen sich Yttererde findet, mit welcher es fast immer zusammen vorzukommen scheint. Wie es ausgeschieden und von der Yttererde, mit welcher es sehr viel Aehnlichkeit hat, getrennt werden kann, ist so eben, als von dieser die Rede war, angeführt worden.

7) Zirconerde. Sie macht einen wesentlichen Bestandtheil des Zircons und, nach Stromeyer, des Eudialyts aus. Nach der Zersetzung des Zircons durch reines Alkali, die schwer zu bewerkstelligen ist, wird die geglühte Masse wie gewöhnlich mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, und die Kieselsäure auf die gewöhnliche Weise durch Abdunstung abgeschieden; hierbei mufs aber eine sehr geringe Hitze angewendet werden, weil sonst neben der abgeschiedenen Kieselsäure auch viel Zirconerde in Chlorwasserstoffsäure ungelöst bleiben kann. Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Ammoniak die Zirconerde gefällt. Enthält der Zircon eine Spur von Eisenoxyd, so wird diese mit der Zirconerde niedergeschlagen.

In dem Eudialyt ist die Zirconerde, aufser mit Kieselsäure, noch mit Kalkerde, mit Natron, Eisenoxyd, Manganoxyd und mit einer kleinen Menge von Chlornatrium verbunden. Nach der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure und Abscheidung der Kieselsäure, wird darauf die Zirconerde, wie bei der Untersuchung des Zircons, durch Ammoniak gefällt, wodurch neben der Zirconerde auch das Eisenoxyd ausgeschieden wird. Bei einer qualitativen Untersuchung kann man Eisenoxyd hinlänglich genau von der Zirconerde dadurch trennen, dafs man den erhaltenen Niederschlag abfiltrirt und stark glüht; die Zirconerde wird dann unlöslich in Chlorwasserstoffsäure (S. 54.), und der gröfste Theil des Eisenoxyds kann durch Chlorwasserstoffsäure aus der geglühten Masse entfernt werden. Eine bessere Trennung der Zirconerde vom Eisenoxyd, die auch bei quantitativen Untersuchungen angewandt wird, geschieht dadurch, dafs man zu der chlorwasserstoffsauren Auflösung der Zirconerde und des Eisenoxyds Weinsteinsäure setzt, bei deren Anwesenheit beide Basen aus ihren Auflösungen durch Alkalien nicht gefällt werden (S. 56. und 80.), und darauf aus der mit Ammoniak übersättigten Auflösung das Eisenoxyd durch

Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefeleisen fällt. Um aus der von dem Schwefeleisen abfiltrirten Flüssigkeit die Zirconerde abzuscheiden, mufs man sie bis zur Trocknifs abdampfen, und die abgedampfte Masse beim Zutritt der Luft so lange glühen, bis die Kohle der Weinsteinsäure verbrannt ist; die Zirconerde bleibt dann in einem in den meisten Säuren unlöslichen Zustande zurück.

8) Zinkoxyd. Dieses Oxyd findet sich im Zinkkieselerze. Um in dieser Verbindung das Zinkoxyd zu finden, fällt man aus der von der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit die darin enthaltenen Spuren von Bleioxyd und Zinnoxyd vermittelst Schwefelwasserstoffwasser; darauf übersättigt man die Auflösung mit Ammoniak, und setzt Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu derselben, wodurch das Zinkoxyd als ein weifser Niederschlag von Schwefelzink gefällt wird, und als solches leicht erkannt werden kann. Durch das Löthrohr läfst sich das Zinkoxyd im Zinkkieselerze weniger leicht entdecken, da es nur schwer einen Zinkrauch giebt, wenn es auf Kohle in der inneren Löthrohrflamme mit Soda behandelt wird.

9) Nickeloxyd. Es macht einen Bestandtheil des Pimeliths aus, und kommt auch in sehr kleinen Quantitäten im Chrysopras und, nach Stromeyer, in einigen Arten von Olivin vor. Im Pimelith kann das Nickeloxyd schon durch das Löthrohr gefunden werden, indem dieser bei der Behandlung mit Borax und Phosphorsalz die Reactionen des Nickeloxyds zeigt (S. 74.); auch erhält man bei der Behandlung desselben mit Soda auf Kohle viel reducirtes metallisches Nickel. Bei der qualitativen Untersuchung der anderen Mineralien läfst sich die kleine Menge des Nickeloxyds am besten erkennen, wenn man die von der Kieselsäure abfiltrirte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit mit Ammoniak im Uebermaafs versetzt, und zu der filtrirten Auflösung etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzufügt; es entsteht dadurch eine geringe schwarze

Fällung von Schwefelnickel, die dann noch ferner untersucht wird.

10) Cadmiumoxyd. Um dieses Oxyd, das wohl in manchen Arten von kieselsaurem Zinkoxyd enthalten sein mag, zu entdecken, würde es bei einer qualitativen Analyse wohl am besten sein, durch die von der Kieselsäure abfiltrirte und mit Wasser verdünnte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas zu leiten, wodurch gelbes Schwefelcadmium würde gefällt werden, zugleich aber die Spuren von Bleioxyd und Zinnoxyd, die darin enthalten sein könnten, ebenfalls als Schwefelmetalle würden niedergeschlagen werden.

11) Bleioxyd. Spuren von Bleioxyd sind in mehreren kieselsäurehaltigen Verbindungen gefunden worden, wie z. B. im Thorit, im Zinkkieselerze u. s. w. Diese Spuren von Bleioxyd können vollständig in der von der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit enthalten sein; gröfsere Mengen von Bleioxyd würden sich als Chlorblei nur theilweise auflösen, und von der Kieselsäure nicht vollständig durch Auswaschen trennen lassen, weshalb dann zur Zersetzung statt Chlorwasserstoffsäure Salpetersäure müfste angewandt werden. Aus der sauren Flüssigkeit wird nun, ehe man sie mit Ammoniak behandelt, durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas das Bleioxyd als Schwefelblei gefällt, und kann dann näher untersucht werden. Gewöhnlich mufs man es noch mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak behandeln, um Spuren von Schwefelzinn davon zu trennen, denn gewöhnlich sind Spuren von Bleioxyd in kieselsauren Verbindungen von Spuren Zinnoxyd begleitet.

12) Uranoxyde. Das Uranoxyd macht den Hauptbestandtheil der Pechblende aus; aufserdem findet man es noch in kleinen Mengen in mehreren kieselsauren Verbindungen, wie im Thorit. Um in diesen die Spuren des Uranoxyds zu entdecken, wird, nach Abscheidung der Kieselsäure und Uebersättigung der davon getrennten Flüssigkeit mit Ammoniak, der hierdurch entstandene Nieder-

schlag in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und die Auflösung mit Kali versetzt. Die durch das Kali bewirkte Fällung digerirt man dann mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, wodurch das Uranoxyd aufgelöst wird. Die Auflösung kann zur Trocknifs abgedampft, und die trockne Masse mit verdünnter Essigsäure digerirt werden, wodurch das Uranoxyd aufgelöst wird. Die Auflösung hat eine gelbe Farbe, und Ammoniak bewirkt in ihr einen gelben Niederschlag, der sich vor dem Löthrohre verhält, wie es Seite 96. angegeben ist.

13) Kupferoxyd. Es bildet einen Hauptbestandtheil im Dioptas und Kieselmalachit; wenn diese durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden, so enthält die von der Kieselsäure abfiltrirte saure Flüssigkeit weiter keinen wesentlichen Bestandtheil, als das Kupferoxyd. In sehr kleinen Mengen hat man das Kupferoxyd in einigen Arten von Idocras von Norwegen (Cyprin), im Cerin und im Allophan gefunden, in denen die Gegenwart desselben schon durch das Löthrohr auf die gewöhnliche Weise (S. 103.) dargethan werden kann. Um indessen bei Untersuchung auf nassem Wege die Spuren von Kupferoxyd nicht zu übersehen, mufs man nach der Behandlung der Mineralien mit kohlensaurem Alkali, und nach der Zersetzung der geglühten Masse, vermittelst Chlorwasserstoffsäure aus der von der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit die Spuren von Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer fällen.

14) Zinnoxyd. Dieses scheint in sehr vielen kieselsäurehaltigen Verbindungen vorzukommen, doch ist es darin immer nur als ein höchst unwesentlicher Bestandtheil enthalten, so dafs man seine Aufmerksamkeit besonders darauf richten mufs, um bei der Untersuchung Spuren von Zinnoxyd zu finden. Berzelius fand Spuren von Zinnoxyd in einigen Arten von Smaragd, im Euklas, im Zinkkieselerze und im Thorit; aber ge-

wifs findet es sich noch in sehr vielen anderen Mineralien, nur ist die Gegenwart desselben bis jetzt übersehen worden.

Am sichersten verfährt man, um es zu erkennen, wenn man durch die von der Kieselsäure getrennte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet; hierdurch wird das Zinnoxyd in Schwefelzinn verwandelt, und als solches, wenn auch nur Spuren davon in der Auflösung enthalten sind, niedergeschlagen; doch dann geschieht in letzterem Falle die Fällung nicht sogleich, sondern erst nach längerer Zeit, und besonders nach dem Erwärmen der sauren Flüssigkeit (S. 158.).

Wenn in der kieselsauren Verbindung zugleich noch Bleioxyd, oder ein anderes Metalloxyd vorhanden ist, das aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall gefällt wird, was schon in den meisten Fällen durch die Farbe des Niederschlages erkannt werden kann, so mufs das erhaltene Schwefelmetall mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak behandelt werden, wodurch das Schwefelzinn aufgelöst wird. Diese Auflösung des Schwefelzinns braucht man nur in einem Platintiegel bis zur Trocknifs abzudampfen, und die abgedampfte Masse beim Zutritt der Luft zu glühen; man erhält dann Zinnoxyd, das durch die Löthrohrflamme auf Kohle mit Hülfe von Soda zu metallischem Zinn reducirt werden mufs.

In einigen Fällen bilden jedoch die Spuren Zinnoxyd mit einigen Basen, namentlich mit der Beryllerde, Verbindungen, welche nach der Zersetzung der kieselsauren Substanz nur unvollständig oder sehr schwer durch Chlorwasserstoffsäure gelöst werden. Dies ist der Fall, wenn Euklas und Smaragd, die Zinnoxyd enthalten, auf gewöhnliche Weise mit kohlensaurem Alkali geschmolzen werden. Nach der Uebersättigung der geglühten Masse mit Chlorwasserstoffsäure bleibt dann ein weifses Pulver ungelöst, das sich von unzersetztem Steinpulver, so wie von ausgeschiedener Kieselsäure, leicht un-

terscheiden läfst, und von letzterer mechanisch leicht getrennt werden kann. Dies ungelöste weifse Pulver besteht aus einer Verbindung von Zinnoxyd mit Beryllerde, und wird nach dem Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali leicht in Wasser aufgelöst. Aus dieser Auflösung kann durch Schwefelwasserstoffgas das Zinnoxyd als Schwefelzinn gefällt werden, das, wenn es vor dem Löthrohre mit Soda auf Kohle behandelt wird, ein Zinnkorn giebt. — Behandelt man kieselsaure Verbindungen, die Spuren von Zinnoxyd enthalten, unmittelbar durch das Löthrohr mit Soda auf Kohle, so erhält man keine deutliche Spuren von reducirtem Zinn.

15) Chromoxyd. Auch dieses Oxyd ist ein zwar häufiger, aber in den meisten Fällen unwesentlicher Bestandtheil kieselsaurer Verbindungen. Mehrere derselben verdanken ihre schöne grüne Farbe dem Chromoxyd, wie z. B. der edle Smaragd. Aber nicht blofs grün scheinen kieselsaure Verbindungen durch kleine Mengen von Chromoxyd gefärbt zu werden, sondern auch blutroth, wie z. B. der Pyrop. Diese durch Chromoxyd blutroth gefärbten kieselsauren Verbindungen haben die Eigenthümlichkeit, durch blofses Erhitzen schwarz und undurchsichtig zu werden; beim allmähligen Erkalten werden sie, gegen das Tageslicht gesehen, gelblich oder schön chromgrün, und nach dem vollständigen Erkalten erhalten sie wieder ihre ursprüngliche Farbe. Aufserdem sind kleine Mengen von Chromoxyd noch im Schillerspath und in einigen Arten von Serpentin gefunden worden.

Die Gegenwart des Chromoxyds kann in den kieselsauren Verbindungen, wenn die Menge desselben auch sehr gering ist, schon oft durch's Löthrohr entdeckt werden, da sie Flüssen von Borax oder Phosphorsalz nach dem vollständigen Erkalten eine chromgrüne Farbe mittheilen, die jedoch gewöhnlich sehr schwach, wie z. B. bei denen des edlen Smaragds, ist. Wenn indessen in der Verbindung noch zugleich viel Eisenoxyd enthalten

ist, so bekommen die Flüsse durch dieses die gewöhnliche grüne Farbe des Eisens, in welcher man keine sichtliche Einmengung von Chromgrün bemerken kann.

Auf nassem Wege findet man die Gegenwart des Chromoxyds, wenn die Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden kann, in dem Niederschlage, der durch Ammoniak in der von der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit hervorgebracht wird. Auch wenn das Chrom als Chromsäure in der kieselsauren Verbindung enthalten ist, so findet es sich als Chromoxyd in diesem Niederschlage, der aufserdem noch Eisenoxyd, Thonerde u. s. w. enthalten kann. Man trocknet ihn und kocht ihn, wenn Thonerde zugegen ist, mit einer Auflösung von reinem Kali, wodurch Thonerde aufgelöst wird, während Eisenoxyd und Chromoxyd unaufgelöst bleiben. Diese kann man nun in einem kleinen Porcellantiegel mit salpetersaurem Kali schmelzen, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandeln; es löst sich dann chromsaures Kali auf, während das Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt. Aus dieser Auflösung, die durch Salpetersäure neutralisirt werden mufs, kann nun die Chromsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul, durch salpetersaure Baryterde, oder durch salpetersaures Bleioxyd gefällt werden; der erhaltene Niederschlag wird durch's Löthrohr auf die Gegenwart von Chrom untersucht.

Wird eine chromoxydhaltige kieselsaure Verbindung durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zersetzt, so erhält man häufig nach Behandlung der geglühten Masse vermittelst Chlorwasserstoffsäure eine Kieselsäure, welche braun aussieht und braunes chromsaures Chromoxyd enthält. Wird indessen die braune Kieselsäure in einem kleinen Porcellantiegel mit salpetersaurem Kali geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure digerirt, und die Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft, so bleibt nachher, wenn man die trockne Masse auf die gewöhnliche Weise mit Chlorwasserstoff-

säure und Wasser behandelt, weifse Kieselsäure zurück, während die Auflösung Chromoxyd enthält. Man bewirkt die vollkommene Reduction der vorhandenen Chromsäure zu Chromoxyd noch leichter, wenn man während des Abdampfens zur chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit etwas Alkohol setzt.

16) Titansäure. Als wesentlicher Bestandtheil kommt die Titansäure mit Kieselsäure verbunden nur im Titanit (Sphen) vor, der aufser diesen beiden Bestandtheilen noch Kalkerde enthält. Der Gehalt an Titansäure ist in diesem Mineral zwar sehr bedeutend, doch kann die Gegenwart derselben vor dem Löthrohr durch die Farbe, welche die Titansäure den Flüssen gewöhnlich ertheilt, nicht ganz leicht erkannt werden, obgleich die Gegenwart der Kieselsäure und Kalkerde das Entstehen der charakteristischen Farbe nicht verhindern kann. Eine Perle aus Borax erleidet durch Titanit in der inneren Löthrohrflamme gar keine blaue Färbung, und eine Perle aus Phosphorsalz wird durch Titanit nur blau gefärbt, wenn man sie damit lange im Reductionsfeuer behandelt.

Sehr kleine Spuren von Titansäure finden sich, wie das Zinnoxyd, als ein unwesentlicher Bestandtheil in einigen Mineralien. Man hat sie gefunden im Cymophan, im Cyanit, in einigen Arten von Glimmer, und im Achmit. Wenn man diese Mineralien auf die gewöhnliche Weise mit kohlensaurem Alkali glüht, und darauf die geglühten Massen mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser behandelt, so löst sich die Titansäure als titansaures Alkali in der Chlorwasserstoffsäure auf. Wird dann die saure Flüssigkeit zur Abscheidung der Kieselsäure bei sehr gelinder Hitze abgedunstet, und darauf mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser behandelt, so löst sich, neben der Thonerde, dem Eisenoxyd und andern Bestandtheilen, auch die Titansäure wieder auf, fällt aber, wenn zu der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit Ammoniak gesetzt wird, gemeinschaftlich mit der Thonerde

und dem Eisenoxyd nieder. Wenn dieser Niederschlag nach dem Trocknen geglüht, und dann mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, so bleibt der gröfste Theil der Titansäure ungelöst, und kann, obgleich dieselbe nicht ganz rein, sondern durch Eisenoxyd röthlich gefärbt ist, wie der Rutil, der auch etwas Eisenoxyd enthält, durch das Löthrohr als Titansäure erkannt werden. Ist nach dem Glühen des Minerals mit kohlensaurem Alkali die chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit zur Abscheidung der Kieselsäure bei zu starker Hitze abgedampft worden, so ist zu fürchten, besonders wenn sie beim Abdampfen bis zum Kochen erhitzt worden ist, dafs die Spuren von Titansäure bei der Behandlung mit Clorwasserstoffsäure und Wasser gröfstentheils neben der Kieselsäure ungelöst zurückbleiben.

17) Tantalsäure. Sie ist bis jetzt blofs als unwesentlicher Bestandtheil von Berzelius in einigen Arten von Smaragd angetroffen worden. Wenn dies Mineral mit kohlensaurem Alkali geglüht, und darauf mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird, so bleiben die Spuren von Tantalsäure nicht, wie man vermuthen sollte, neben der Kieselsäure ungelöst zurück, sondern befinden sich in der davon abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit gemeinschaftlich mit der Beryllerde und Thonerde aufgelöst. Auch bei der Auflösung der Beryllerde in einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak folgen die Spuren der Tantalsäure der Beryllerde, werden aber von ihr auf die Weise getrennt, dafs man die Erde nach dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure auflöst, wobei die Tantalsäure mit Kieselsäure gemengt unaufgelöst zurückbleibt.

18) Borsäure. Sie ist in vielen Mineralien angetroffen worden, und in diesen theils in grofsen, theils in kleineren Quantitäten enthalten. Sie macht einen Hauptbestandtheil des Datholits und des Botryolits aus; in kleineren Mengen hat man sie in den verschiedenen Arten von Turmalin und Axinit gefunden. Turner

hat vermittelst des Löthrohrs auf die Weise, wie es S. 237. angeführt wurde, die Gegenwart der Borsäure noch aufserdem in dem Topas aus Brasilien, so wie in einem Granat von Norwegen (Colophonit) gefunden, und C. G. Gmelin entdeckte sie auf dieselbe Weise in einigen Arten von Glimmer, Lepidolith und Pinit. Es ist indessen, nach Kersten, die Auffindung der Borsäure durch das Löthrohr nicht ganz zuverlässig, da andere, nicht borsäurehaltige Mineralien eine ähnliche Reaction vor dem Löthrohre zeigen, wie z. B. einige Arten von Flufsspath. — Am sichersten erkennt man die Gegenwart der Borsäure in solchen kieselsauren Verbindunden, die sich durch eine Säure zersetzen lassen, wenn man diese im gepulverten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, und darauf, ohne erst die Kieselsäure abzuscheiden, Alkohol hinzufügt, den man anzündet. Die grüne Farbe der Alkoholflamme beweist dann die Gegenwart der Borsäure. Zur Zersetzung der kieselsauren Verbindung darf man aus Gründen, die S. 237. angeführt wurden, statt der Schwefelsäure nicht Chlorwasserstoffsäure anwenden.

Widersteht die kieselsaure Verbindung der Einwirkung der Säuren, so glüht man sie im fein gepulverten Zustande mit ungefähr dem Dreifachen ihres Gewichtes an kohlensaurem Kali oder Natron, zersetzt die geglühte Masse mit Schwefelsäure, die nur mit wenigem Wasser verdünnt worden ist, und setzt darauf Alkohol hinzu, dessen Flamme dann selbst durch eine nur geringe Menge Borsäure grün gefärbt wird.

19) Phosphorsäure. Auch diese Säure wird in kleinen Mengen in kieselsäurehaltigen Verbindungen angetroffen. Man hat sie zwar bis jetzt nur im Sordawalit und in einigen Arten von Lepidolith gefunden, doch ist es wahrscheinlich, dafs sie noch in mehreren andern kieselsauren Verbindungen in kleinen Mengen enthalten ist, da die Gegenwart derselben leicht übersehen

werden kann, wenn man bei der Untersuchung nicht seine Aufmerksamkeit besonders darauf richtet. Sie scheint vorzüglich in mehreren solchen kieselsäurehaltigen Mineralien vorzukommen, in welchen kleine Mengen von Fluorverbindungen enthalten sind.

Um die Phosphorsäure in diesen Verbindungen zu finden, sie mögen nun durch Säuren sich zersetzen lassen oder nicht, glüht man diese mit dem Drei- bis Vierfachen ihres Gewichtes an kohlensaurem Natron und Kali, und behandelt die geglühte Masse mit Wasser, welches nur das überschüssige kohlensaure Alkali, so wie phosphorsaures Alkali, auflöst, wenn die in der zu untersuchenden Verbindung enthaltenen Basen in kohlensaurem Alkali unlöslich sind.

In der Auflösung erkennt man nun die Phosphorsäure, wenn auch die Menge derselben gering ist, auf folgende Weise: Man übersättigt zuerst die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure, und läst sie längere Zeit an einem etwas erwärmten Orte stehen, damit sich die Kohlensäure so vollständig wie möglich verflüchtige; dann giefst man die saure Auflösung in eine Flasche, welche verkorkt werden kann, übersättigt sie in derselben mit Ammoniak und fügt eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu, worauf die Flasche mit einem Korke verschlossen wird. Dies ist nöthig, weil beim Zutritt der atmosphärischen Luft neben der phosphorsauren Kalkerde auch kohlensaure Kalkerde aus der Auflösung würde gefällt werden. Wenn nun die entstandene phosphorsaure Kalkerde sich vollständig abgesetzt hat, filtrirt man sie, und prüft sie, ob sie neben der phosphorsauren Kalkerde nicht noch ein unlösliches Kalkerdesalz mit einer andern Säure enthält.

Es ist unmöglich, in kieselsauren Verbindungen die Gegenwart der Phosphorsäure auf die Weise, wie es S. 227. gezeigt worden ist, vor dem Löthrohr zu entdecken, da immer die Menge derselben für diese Versuche nicht bedeutend genug ist.

20) Kohle. Die einzige in der Natur vorkommende kieselsaure Verbindung, welche Kohle in bedeutender Menge enthält, ist der Pyrothit. In diesem kann man die Gegenwart der Kohle schon daran erkennen, dafs der Pyrothit, wenn er gelinde durch das Löthrohr erhitzt, und dann an einer Stelle geglüht wird, Feuer fängt, und von selbst zu glimmen fortfährt, ohne jedoch Flamme und Rauch zu geben, worauf das Mineral weifs oder weifsgrau wird. Auch wenn der Pyrothit mit salpetersaurem Kali gemengt und erhitzt wird, so geschieht eine Verpuffung, wie durch kohlehaltige Substanzen.

Sehr kleine Mengen Kohle, oder vielmehr organischer kohlehaltiger Substanzen von einer noch nicht bekannten Zusammensetzung, finden sich in sehr vielen kieselsauren Verbindungen, und sind Ursach, dafs diese sich schwarz färben, wenn sie in einem kleinen Kölbchen über der Spirituslampe erhitzt werden; die schwarze Farbe verschwindet beim Erhitzen an der Luft, indem dann die Kohle verbrennt. Man sieht dies besonders bei kieselsauren Verbindungen, welche viel Talkerde und zugleich Wasser enthalten, wie beim Speckstein, Meerschaum, Picrosmin, Pyrallolith, Serpentin, Agalmatolith, Pimelith, Chondodrit und Koupholith.

In einigen kieselsauren Verbindungen ist Kohlensäure enthalten, jedoch in den meisten Fällen in Folge einer Einmengung von kohlensaurer Kalkerde oder von anderen kohlensauren Verbindungen; sie brausen daher, wenn sie im gepulverten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure übergossen werden.

21) Fluor. Dies ist in ziemlicher Menge im Topas, Chondodrit und in einigen Arten von Glimmer enthalten, besonders in denjenigen, in welchen sich Lithion findet; kleinere Mengen davon hat man indessen in sehr vielen kieselsauren Verbindungen gefunden, namentlich in den meisten, jedoch nicht in allen, Arten Glimmer, in fast allen Arten von Amphibol, im Kar-

pholith, im Apophyllit, so wie in einigen Arten von Chabasit und Scapolith. In einigen von diesen kieselsauren Verbindungen, aber nur in solchen, welche zugleich gröfsere oder geringere Mengen Wasser enthalten, läfst sich die Gegenwart der Fluorverbindung gewöhnlich schon durch das Löthrohr auf die Weise, wie es S. 348. gezeigt ist, leicht erkennen; enthalten sie indessen keine Spur von Wasser, so kann in ihnen selbst die Gegenwart einer grofsen Menge von Fluor bei der Untersuchung leicht übersehen werden. Man mufs dann die Methoden anwenden, die S. 347. angeführt wurden.

Wenn man nun die Gegenwart einer Fluorverbindung durch das Löthrohr in kieselsauren Verbindungen gefunden zu haben glaubt, mufs man immer durch eine genauere Untersuchung sich noch sicherer davon überzeugen, besonders wenn nur Spuren von einer Fluorverbindung vorhanden sind, und die kieselsaure Verbindung sich durch Schwefelsäure nicht zersetzen läfst. Dies geschieht auf die Weise, wie es S. 346. beschrieben worden ist. Man bekommt, wenn diese Methode befolgt wird, einen Niederschlag von Fluorcalcium, selbst wenn auch nur Spuren von einer Fluorverbindung in der kieselsauren Verbindung vorhanden sind. Das erhaltene Fluorcalcium mufs man auf die bekannte, S. 344. erwähnte Weise vermittelst Schwefelsäure zersetzen, um zu sehen, ob Glas geätzt wird, wodurch die Gegenwart des Fluors sicher erwiesen wird.

Es ist übrigens zu bemerken, dafs in dem durch Chlorcalcium entstandenen Niederschlag neben dem Fluorcalcium noch im Wasser unlösliche Verbindungen der Kalkerde mit Säuren enthalten sein können, wenn diese sich in der kieselsauren Verbindung befinden sollten. Vorzüglich kann dieser Niederschlag noch phosphorsaure Kalkerde, oder überhaupt Verbindungen von Kalkerde mit den Säuren, die S. 526. angeführt wurden, enthalten. Am sorgfältigsten mufs man indessen die Gegenwart

der Phosphorsäure darin nachsuchen, weil diese Säure, wie schon oben, S. 576., bemerkt wurde, sehr häufig in Mineralien vorkommt, welche Fluorverbindungen enthalten. Wenn man daher den Niederschlag in einem Platintiegel durch Schwefelsäure zersetzt hat, um sich durch Aetzung des Glases von der Gegenwart des Fluors zu überzeugen, behandelt man den schwach geglühten Rückstand mit vielem Wasser, der die gebildete schwefelsaure Kalkerde auflöst und die phosphorsaure Kalkerde ungelöst zurückläfst, die dann ferner untersucht werden kann.

22) Chlor. Man hat das Chlor in mehreren kieselsauren Verbindungen, aber immer nur in nicht bedeutender Menge, gefunden, namentlich im Sodalith, Eudialith und Pyrosmalith. Um in kieselsauren Verbindungen, die sich durch Säuren zersetzen lassen, die Gegenwart einer Chlorverbindung zu finden, zersetzt man sie durch Salpetersäure, doch mufs man, wenn es möglich ist, jede Erwärmung dabei vermeiden; wenn Wärme indessen angewandt werden mufs, ist es am besten, die Salpetersäure auf das Steinpulver in einem Glase mit eingeriebenem Glasstöpsel einwirken zu lassen. Zu der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit setzt man darauf eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, wodurch Chlorsilber gefällt wird, das leicht erkannt werden kann. Will man dann noch die übrigen Bestandtheile untersuchen, so entfernt man aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit zuerst das überschüssig hinzugesetzte Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure, und verfährt dann auf die gewöhnliche Weise. Die oben genannten Mineralien lassen sich sämmtlich durch Salpetersäure zersetzen; der Pyrosmalith wird jedoch ziemlich schwierig, und nur bei Anwendung von etwas Wärme durch Salpetersäure zersetzt.

Sollte die kieselsaure Verbindung der Einwirkung der Säuren widerstehen, so mufs sie mit kohlensaurem Alkali

geglüht werden. Die geglühte Masse behandelt man mit Wasser, welches aufser überschüssigem kohlensauren Alkali auch Chlorkalium oder Chlornatrium auflöst. Man übersättigt die alkalische Auflösung mit Salpetersäure, und setzt dann eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, wodurch Chlorsilber gefällt wird.

Durch das Löthrohr kann man zwar in diesen kieselsauren Verbindungen die Gegenwart des Chlors auf die Weise finden, wie es S. 333. gezeigt worden ist, doch mufs man die Untersuchung auf nassem Wege nie unterlassen, da sie in diesem Falle nur allein ein sicheres Resultat giebt.

23) Schwefel. Er findet sich in einigen kieselsauren Verbindungen entweder als Schwefelmetall oder als ein schwefelsaures Salz. Als Schwefelmetall findet er sich im Helvin, in welchem der Schwefel als Schwefelmangan enthalten ist, und die Gegenwart desselben kann dann sehr leicht an der Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas erkannt werden, die bei der Zersetzung vermittelst Chlorwasserstoffsäure statt findet. Auch im Hauyn, Nosian und Lasurstein scheint wenigstens ein Theil des Schwefels als Schwefelmetall enthalten zu sein, weil diese Mineralien bei der Zersetzung vermittelst Chlorwasserstoffsäure einen Geruch von Schwefelwasserstoffgas entwickeln, der jedoch bei der Zersetzung des Nosians nur unbedeutend ist.

Sollte Schwefel in einer kieselsauren Verbindung als ein Schwefelmetall enthalten sein, das nicht durch Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt werden kann, so könnte man bei der Behandlung der Verbindung mit rauchender Salpetersäure die Gegenwart des Schwefels nur durch die Bildung von Schwefelsäure finden.

Der Schwefel kommt in einigen kieselsauren Verbindungen als Schwefelsäure vor. Im Hauyn, Nosian und Lasurstein ist aufser Schwefelmetall auch noch Schwe-

felsäure enthalten, denn nach der Zersetzung dieser Mineralien vermittelst Chlorwasserstoffsäure erhält man in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit, vermittelst einer Auflösung von Chlorbaryum, eine Fällung von schwefelsaurer Baryterde. Es ist indessen nöthig, die Kieselsäure ziemlich gut auszuwaschen, weil diese Mineralien Kalkerde enthalten, die nach der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure in Wasser schwerlösliche schwefelsaure Kalkerde bildet.

Sollte Schwefelsäure in kieselsauren Verbindungen enthalten sein, die sich durch Säuren nicht zersetzen lassen, so müfste man die Verbindung im fein gepulverten Zustande mit kohlensaurem Kali oder Natron glühen und die geglühte Masse mit Wasser behandeln. In der wäfsrigen Auflösung, welche neben dem schwefelsauren Alkali noch überschüssig hinzugesetztes kohlensaures Alkali enthält, würde dann, nach Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure, durch eine Auflösung von Chlorbaryum die Gegenwart der Schwefelsäure leicht erkannt werden können.

In den kieselsauren Verbindungen, welche Schwefel oder Schwefelsäure, aber dabei keine eigentlichen Metalloxyde, oder diese nur in sehr geringer Menge, enthalten, kann man durch das Löthrohr die Gegenwart des Schwefels erkennen, wenn man die Verbindung mit Soda auf Kohle vermittelst der inneren Löthrohrflamme behandelt. Man erhält dann eine oft unklare Perle, die beim Erkalten roth wird (S. 181.). Dies glückt indessen nicht beim Helvin, wegen dessen grofsen Gehaltes an Mangan. Man kann aber durch das Löthrohr die Gegenwart des Schwefels in diesen Verbindungen immer erkennen, wenn man sie mit einem Uebermaafs von Soda auf Kohle durch die Löthrohrflamme behandelt, und die geglühte Masse auf ein Silberblech legt, auf welchem sie befeuchtet wird, indem dann das Silber braun oder schwarz gefärbt wird.

2) *Ueber die Analyse der Mineralwässer.*

Die in den Mineralwässern, Salzsoolen und Brunnenwässern bis jetzt gefundenen Salze enthalten folgende Basen und Säuren. Basen: Kali, Natron, Lithion, Ammoniak, Strontianerde, Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Manganoxydul, Eisenoxydul, Zinkoxyd und Kupferoxyd; Säuren: Schwefelsäure, schweflichte Säure, Salpetersäure, Kohlensäure, Borsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure und Chlor, Fluor, Brom, Jod und Schwefel, an ein Metall der genannten Basen gebunden.

Diese Bestandtheile sind indessen nicht alle in einem Mineralwasser enthalten, und einige derselben kommen darin in so aufserordentlich kleiner Menge vor, dafs man viele derselben bei einer qualitativen Untersuchung übersehen kann, vorzüglich wenn dieselbe in medicinischer Hinsicht angestellt wird. In jedem Falle ist es zweckmäfsig, bei der qualitativen Untersuchung der Mineralwässer erst durch Reagentien die Stoffe zu suchen, welche darin in gröfserer Menge sich finden, und dann die kleinen Antheile der seltener vorkommenden Bestandtheile zu bestimmen, welche man in medicinischer Hinsicht für nicht unwichtig hält.

Beabsichtigt man nach der qualitativen Untersuchung eine quantitative Analyse des Mineralwassers anzustellen, so können durch letztere viele der in sehr kleinen Mengen vorkommenden Substanzen bestimmt werden, welche in medicinischer Hinsicht unwichtig sind, und deren Auffindung bei der qualitativen Untersuchung dieselbe unnützer Weise sehr erschweren würde.

Die Auffindung der Hauptbestandtheile eines Mineralwassers ist mit keinen Schwierigkeiten verbunden; sie kann in sehr kurzer Zeit ausgeführt werden.

Man nimmt zur Prüfung jedes Bestandtheils fast im-

mer eine neue Menge des Wassers, und findet dieselben auf folgende Weise:

Auffindung der Säuren.

1) Man setzt zum Wasser frisch bereitete blaue Lackmustinctur in kleiner Menge (in einigen Tropfen). Verändert sich die blaue Farbe in's Röthliche, so zeigt dies gewöhnlich die Gegenwart freier Kohlensäure im Mineralwasser an. Man überzeugt sich davon noch bestimmter, wenn man dieselbe blaue Lackmustinctur in gleicher Menge zu einem Theile des Mineralwassers setzt, nachdem man es vorher längere Zeit gekocht hat. Rührte die bei der anderen Probe entstandene Röthung von freier Kohlensäure her, so wird dieselbe bei dem gekochten Wasser nicht erfolgen.

Man findet die freie Kohlensäure im Wasser auch noch auf die Weise, dafs man zu einem Theile des Mineralwassers Kalkwasser in geringer Menge hinzusetzt. Entsteht dadurch ein Niederschlag, welcher durch eine gröfsere Menge von hinzugesetztem Mineralwasser wieder verschwindet, so ist dies ein Beweis von freier Kohlensäure oder von zweifach kohlensaurem Alkali. — Sind im Wasser Talkerde und Kalkerde im doppelt kohlensauren Zustande ohne freie Kohlensäure enthalten, so verschwindet der durch Kalkwasser entstandene Niederschlag durch einen bedeutenden Zusatz des Mineralwassers nicht.

Ein Mineralwasser, welches viele freie Kohlensäure enthält, braust, wenn es geschüttelt und auch nur sehr wenig erwärmt wird.

2) Zu einem anderen Theile des Wassers setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum und einige Tropfen freier Chlorwasserstoffsäure. Bei Gegenwart eines schwefelsauren Salzes im Mineralwasser entsteht dadurch eine Fällung von schwefelsaurer Baryterde.

3) Zu einem Theile des Wassers wird eine Auflö-

sung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, zu welcher man etwas Salpetersäure hinzugefügt hat. Durch einen weifsen Niederschlag, oder durch eine weifse Trübung wird im Wasser die Gegenwart einer Chlorverbindung angezeigt.

Enthält das Mineralwasser eine auflösliche Schwefelverbindung (ein alkalisches Schwefelmetall), so entsteht durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine braune oder selbst auch schwarze Fällung oder Färbung. Um bei Gegenwart der Schwefelverbindung die einer Chlorverbindung nicht zu übersehen, setzt man zu einem Theile des Wassers eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, wodurch der Schwefel der Verbindung als Schwefelkupfer gefällt wird, welches sich nach einiger Zeit gut absetzt, wenn auch die Menge desselben gering ist und filtrirt werden kann. Zu der filtrirten Flüssigkeit setzt man etwas Salpetersäure und eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, um sich durch eine Fällung von Chlorsilber von der Gegenwart einer Chlorverbindung zu überzeugen.

4) Untersucht man ein Brunnenwasser in einer grofsen Stadt, so mufs man einen Theil des Wassers abdampfen, um die abgedampfte Masse auf die Gegenwart salpetersaurer Salze zu prüfen, theils, indem man die trockne Masse mit Kohlenpulver mengt, theils auch, indem man die Methoden anwendet, die zur Erkennung der salpetersauren Salze, S. 201., angeführt worden sind.

Erzeugt sich während des Abdampfens des Mineralwassers eine Fällung, so kann diese vom Wasser getrennt werden, ehe es vollständig abgedampft worden ist. In dieser Fällung sind keine salpetersaure Salze enthalten.

5) Glaubt man, dafs die Wirksamkeit eines Mineralwassers zum Theil von kleinen Quantitäten einer Jodverbindung herrühren könnte, so mufs eine besondere Menge desselben auf diese geprüft werden. Da diese, wenn sie wirklich im Mineralwasser vorhanden ist, doch

nur in aufserordentlich kleiner Menge darin enthalten ist, so verfährt man hierbei am besten auf folgende Weise: Man verdampft einen Theil des Mineralwassers bei gelinder Wärme bis zur Trocknifs, ohne die trockne abgedampfte Masse stark zu erhitzen. Entsteht beim Abdampfen eine unlösliche Fällung, so wird diese abfiltrirt, und die filtrirte Auflösung zur Trocknifs abgedampft.

Man schüttet darauf die trockne Masse in ein Glas, das mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, und übergiefst sie in diesem mit concentrirter Schwefelsäure, welche mit einer gleichen Menge Wasser verdünnt worden ist, ohne jedoch den Hals des Glases damit zu verunreinigen. Das Glas mufs so geräumig sein, dafs durch das dabei entstandene Brausen die Masse nur ungefähr bis zur Hälfte des Glases steigen kann. Man klemmt dann zwischen den Stöpsel der Flasche ein feuchtes Papier, das man stark mit Stärkemehlpulver bestreut hat, und welches so lang ist, das es über der Oberfläche der durch Schwefelsäure zersetzten Masse hängt, von derselben aber nicht berührt werden kann, auch wenn dieselbe durch den Zusatz von Schwefelsäure steigt. Bei Gegenwart der geringsten Spur einer Jodverbindung bemerkt man dann eine blaue oder violette Färbung der Stärke.

Uebersättigt man die trockne Masse, statt mit Schwefelsäure, mit Salpetersäure, so kann, bei einer sehr unbedeutenden Spur der im Mineralwasser enthaltenen Jodverbindung, dadurch Chlorjod entwickelt werden, weil in der trocknen Masse immer Chlorverbindungen enthalten sind, und dann würde das Stärkemehl nicht blau gefärbt werden.

Sind in der trocknen Masse viele kohlensaure Salze, so müssen diese vorher entweder durch eine Säure, am besten durch Essigsäure, zersetzt, und die Auflösung wiederum bis zur Trocknifs abgedampft werden, oder man setzt zu dem Wasser eine Auflösung von Chlorcalcium oder von essigsaurer Kalkerde, um die Kohlensäure als

kohlensaure Kalkerde zu fällen, worauf man die filtrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abdunstet, und die trockne Masse auf die beschriebene Weise behandelt.

6) Einen Theil des Mineralwassers kann man zur Auffindung des Broms benutzen, das in neueren Zeiten in sehr vielen Mineralwässern, besonders aber in Salzsoolen, gefunden worden ist. Die gewöhnliche Methode, die Gegenwart des Broms aufzufinden, ist von dem Entdecker desselben angegeben worden; man verfährt dabei auf folgende Weise: Das Mineralwasser wird durch Abdampfen concentrirt, und dann in eine Flasche gethan, die verschlossen werden kann. Man läfst darauf einen Strom von Chlorgas durch die Flüssigkeit strömen, oder setzt Chlorwasser zu derselben, wodurch sie eine röthlichgelbe Farbe erhält, wenn der Gehalt an Brom in derselben nicht zu unbedeutend gewesen ist. Dann gieſst man auf die Oberfläche der Flüssigkeit eine Schicht Aether, und schüttelt die Flasche, damit sich die Flüssigkeiten mengen, worauf man sie wieder ruhig stehen läfst, um die Trennung derselben zu begünstigen. Der durch Brom gefärbte Aether wird hierauf von der entfärbten Flüssigkeit getrennt und mit einer gewissen Menge einer concentrirten Auflösung von Kali geschüttelt. Hierdurch verliert der Aether seinen Bromgeruch, und es bildet sich eine verhältnifsmäfsige Menge von Bromkalium und bromsaurem Kali. In diesen kann nun nach dem Glühen die Gegenwart des Broms auf die Weise gefunden werden, wie es S. 334. gezeigt worden ist.

Auffindung der Basen.

1) Man setzt zum Mineralwasser eine Auflösung von oxalsaurem Kali oder Ammoniak, wodurch, bei Anwesenheit von Kalkerde, ein Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde gebildet wird. Sind nur kleine Mengen von Kalkerde im Mineralwasser, so bildet sich der Niederschlag erst nach längerer Zeit.

Die von der gefällten oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit mufs durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron, zu welcher man Ammoniak gesetzt hat, auf die Anwesenheit von Talkerde geprüft werden. Der sich langsam bildende Niederschlag zeigt um so gewisser diese Base an, wenn etwas Chlorwasserstoff-Ammoniak zu dem Mineralwasser hinzugefügt worden, ehe dasselbe mit oxalsaurem Alkali geprüft wurde.

Bei Gegenwart von Lithion könnte durch Hinzufügung einer Auflösung von phosphorsaurem Natron ein Niederschlag entstehen, wenn auch keine Talkerde zugegen wäre. Man unterscheidet jedoch diesen Niederschlag von der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde auf die Weise, wie es S. 17. gezeigt wurde. Auch ist das Lithion bis jetzt in so kleiner Menge in den Mineralwässern gefunden worden, dafs der durch phosphorsaures Natron entstandene Niederschlag in den meisten Fällen von Talkerde herrührt. Die Gegenwart des Lithions wird indessen noch später durch einen eigenen Versuch gefunden.

2) Es ist wichtig, im Mineralwasser auch die kleinste Spur von Eisen zu bestimmen, da von ihr die medicinische Wirkung desselben oft abgeleitet wird. Einen gröfseren Eisengehalt findet man schon, wenn man zu dem Wasser Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzufügt, wodurch schwarzes Schwefeleisen gefällt wird. Es ist am besten, das Mineralwasser mit jenem Reagens in einer Flasche von weifsem Glase zu versetzen, welche verkorkt werden kann, in welcher sich das Schwefeleisen gut absetzen kann. Man giefst die Flüssigkeit ab, und filtrirt das Schwefeleisen, um es vor dem Löthrohre untersuchen zu können, weil es in manchen Fällen möglich wäre, dafs es noch andere Stoffe enthalten könnte, selbst, wiewohl sehr selten, noch andere Schwefelmetalle, wie Schwefelmangan, selbst auch Schwefelzink und Schwefelkupfer.

Wenn die Menge des im Mineralwasser enthaltenen Eisens nur sehr gering ist, so erhält man durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak keinen schwarzen Niederschlag; es entsteht dann im Anfange höchstens nur eine grüne Färbung der Flüssigkeit, aus welcher sich indessen nach längerer Zeit, besonders wenn die verkorkte Flasche einige Zeit an einem mäfsig erwärmten Orte gestanden hat, Spuren eines schwarzen Niederschlages absetzen, der filtrirt und durch's Löthrohr auf Eisen untersucht werden kann.

Eine höchst geringe Spur von Eisenoxydul, die sich durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht mehr deutlich fällen läfst, kann man noch durch einige Tropfen Galläpfeltinctur im Wasser erkennen, doch mufs dies, wenn es kohlensaures Eisenoxydul enthält, frisch geschöpft sein. Durch die Galläpfeltinctur entsteht dann zwar nicht sogleich, aber doch nach einiger Zeit, eine violette Färbung. Vermehrt sich diese nicht in einigen Stunden, so ist der Eisengehalt des Wassers äufserst gering. Eine bald sich zeigende dunkelviolette oder schwarze Färbung beweist die Gegenwart einer gröfseren Menge Eisenoxyduls.

Wenn eisenhaltige Mineralwässer nicht zweifach kohlensaure Kalkerde enthalten, so kann man in ihnen, nach Phillips, nicht durch Galläpfeltinctur den Eisengehalt entdecken, wenn derselbe sehr gering ist. Wohl aber kann dies geschehen, wenn man zu einem solchen Wasser etwas von einer Auflösung des kohlensauren Kalkes in kohlensaurem Wasser setzt.

Mineralwässer, welche viel kohlensaures Alkali enthalten, können durch Galläpfeltinctur grünlich gefärbt werden, ohne selbst einen Eisengehalt zu besitzen.

Das Eisen ist in den meisten Fällen als kohlensaures Eisenoxydul in den Mineralwässern enthalten. Kleine Spuren desselben können daher auch im Mineralwasser durch eine Auflösung von Kaliumeisencyanid sehr gut entdeckt werden (S. 78.), durch welches ein blauer Nie-

derschlag in demselben entsteht, wenn das Wasser, im Fall es alkalisch ist, durch eine Säure gesättigt worden ist.

Wenn man vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, mit Galläpfeltinctur, oder durch eine Auflösung von Kaliumeisencyanid das Mineralwasser durch Abdampfen concentrirt, so wird dadurch das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt, und wenn es nur an Kohlensäure gebunden war, als Eisenoxydhydrat abgeschieden. Die Gegenwart des Eisens findet man dann in den durch Abdampfen unlöslich gewordenen Stoffen. Enthält das Mineralwasser schwefelsaures Eisenoxydul oder Eisenchlorür, so wird beim Abdampfen desselben nur wenig Eisenoxydhydrat ausgeschieden.

3) Man setzt zu einem Theile des Wassers Ammoniak. Es wird besonders dadurch kohlensaure Kalkerde gefällt, wenn dieselbe als zweifach kohlensaure Kalkerde im Mineralwasser enthalten war. Gemeinschaftlich mit derselben können noch andere Bestandtheile gefällt werden, welche in sehr geringer Menge in demselben enthalten sein können, namentlich Thonerde, Strontianerde und Kalkerde an Phosphorsäure gebunden, auch Fluorcalcium u. s. w. Auch wird dadurch der Eisengehalt als Eisenoxyd, und selbst auch organische Stoffe gefällt, wenn das Mineralwasser, mit Ammoniak versetzt, einige Zeit steht, wodurch der erst weifse Niederschlag gelblich wird.

Die Talkerde wird durch Ammoniak nicht gefällt, wenn man vor dem Zusatze desselben zum Mineralwasser etwas Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat.

Die meisten von diesen Stoffen werden auch ohne Ammoniak gefällt, wenn das Mineralwasser längere Zeit gekocht, oder durch Abdampfen beim Zutritt der Luft concentrirt wird.

4) Einen besonderen Theil des Mineralwassers benutzt man zur Prüfung auf feuerbeständige Alkalien. Bei Abwesenheit der Talkerde hat dieselbe nicht

viel Schwierigkeiten. Ist in dem Wasser eine grofse Menge von Eisenoxydul, so setzt man zu demselben, wenn man nicht durch Abdampfen concentrirtes Wasser anwendet, eine Auflösung von Chlor in Wasser, und erwärmt das Ganze, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, was nicht nöthig ist, wenn man durch Abdampfen concentrirtes Wasser anwendet. Man fällt darauf durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak die Kalkerde, das Eisenoxyd, phosphorsaure Thonerde und andere Bestandtheile, wenn diese vorhanden sein sollten. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird darauf bis zur Trocknifs verdampft, und das Abgedampfte geglüht. Man erhält dann als Rückstand die Alkalien an Säuren gebunden. Das gewöhnlich in den Mineralwässern vorkommende Alkali ist Natron, doch sind Kali und Lithion ebenfalls darin gefunden worden. Man erkennt die Gegenwart des Kali's und des Natrons, sie mögen nun allein, oder beide zugleich im geglühten Rückstande enthalten sein, auf die Weise, wie es S. 507. angeführt worden ist. Bei Gegenwart von Talkerde wird die Untersuchung schwieriger; man verfährt dann so, wie es S. 508. gezeigt worden ist. Ist auch Lithion zugegen, so verfährt man, es mag nun zugleich Talkerde zugegen sein oder nicht, auf die Weise, wie es S. 539. bis S. 540. angegeben ist.

5) Man kann zur Auffindung des Ammoniaks eine neue Menge des Mineralwassers anwenden. Man dampft diese sorgfältig bei sehr gelinder Hitze beinahe bis zur Trocknifs ab, und vermischt die abgedampfte Masse mit Kali, um durch einen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab, oder durch den Geruch die Gegenwart des Ammoniaks zu finden.

Ist indessen die Menge des Ammoniaks im Mineralwasser sehr gering, und hält man es für nöthig, bei der qualitativen Untersuchung sich von der Gegenwart desselben zu überzeugen, so verfährt man sicherer auf fol-

gende Weise: Man setzt zu einer ziemlich beträchtlichen Menge des Mineralwassers, die man vorher durch Abdampfen concentrirt haben kann, einen Ueberschufs von kohlensaurem Kali oder Natron, giefst, sobald das schwache Brausen, das von entweichendem Kohlensäuregas herrührt, wenn das Wasser Salze von Eisenoxydul, Thonerde, Talkerde u. s. w. enthielt, nachgelassen hat, das Ganze in eine Retorte, und destillirt davon in eine Vorlage, die etwas Chlorwasserstoffsäure enthält. Wenn die Hälfte der Flüssigkeit oder etwas mehr übergegangen ist, kann die Vorlage gewechselt werden. Die überdestillirte Flüssigkeit dampft man bei ganz gelinder Wärme ab, und erhält so, nachdem die überschüssige Chlorwasserstoffsäure entwichen ist, Chlorwasserstoff-Ammoniak, das sich ohne Rückstand sublimiren läfst und auf die gewöhnliche Weise geprüft werden kann.

Fast alle Mineralwässer enthalten Kieselsäure, welche man bei der qualitativen Untersuchung abzuscheiden wohl fast nie nöthig hat. Eben so wenig ist es erforderlich, sich bei der qualitativen Analyse von der Gegenwart sehr geringer Spuren von anderen seltener vorkommenden Substanzen zu überzeugen.

Schweflichte Säure, Borsäure und andere Säuren machen manchmal einen wesentlichen Bestandtheil von einigen Wässern aus, welche indessen nur in gewissen Gegenden vorkommen.

Die Mineralwässer enthalten, aufser Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und schweflichter Säure, oft noch andere gasförmige Stoffe aufgelöst; diese sind vorzüglich Sauerstoffgas und Stickstoffgas, doch enthalten die Mineralwässer in den meisten Fällen eine geringere Menge davon, als die gewöhnlichen Brunnenwässer. Sowohl das Sauerstoffgas als das Stickstoffgas kann durch anhaltendes Kochen aus den Mineralwässern entfernt, aufgefangen und untersucht werden.

Aufser den genannten Bestandtheilen enthalten die Mineralwässer sehr häufig noch organische Stoffe aufgelöst, welche die Ursache davon sind, dafs das Wasser sich beim Abdampfen zuletzt gelblich färbt, und die zurückbleibenden trocknen Salze beim Erhitzen schwärzlich werden.

XII. *Anleitung zur Untersuchung von Gasarten.*

Die qualitative Untersuchung eines Gasgemenges bewirkt man auf die Weise, dafs man die einzelnen Gasarten oder mehrere derselben zugleich aus dem Gemenge abscheidet, wozu verschiedene Reagentien dienen, die sich nur mit gewissen Gasarten zu festen oder flüssigen Körpern verbinden, während sie auf die anderen Gase nicht wirken. Da nun eine ganz gleiche Methode oft auch bei der quantitativen Analyse der Gasgemenge angewandt wird, von welcher im zweiten Theile dieses Werkes umständlich wird geredet werden, so wird das Verfahren, welches man bei qualitativen Untersuchungen der Gase anwendet, weniger ausführlich beschrieben werden, als das bei den qualitativen Analysen anderer Substanzen.

Die Versuche, die man bei der qualitativen Untersuchung eines Gasgemenges anzustellen hat, geschehen in den meisten Fällen in Glasröhren, die an einem Ende zugeschmolzen sind, und dieselbe Weite, aber ungefähr die doppelte Länge der Probiergläser haben, deren man sich bei qualitativen Analysen auf nassem Wege bedient, und die in einem verkleinerten Maafsstabe S. 469. abgebildet sind. Die Weite der Glasröhren darf nicht zu grofs sein, damit man das offene Ende derselben mit dem Daumen der Hand verschliefsen kann, um das Gas mit flüssigen Auflösungsmitteln zu schütteln.

Das zu untersuchende Gasgemenge wird in einem gröfseren Cylinder über Quecksilber aufbewahrt, und aus die-

diesem bringt man für die verschiedenen Versuche kleinere Mengen des Gases in die Probiergläser. Damit hierbei keine atmosphärische Luft zu dem Gemenge treten kann, füllt man die Probiergläser mit Quecksilber, und stellt sie mit dem offenen Ende in eine Wanne mit Quecksilber neben den grofsen Cylinder. Die mit Quecksilber angefüllte Wanne mufs so grofs sein, dafs der grofse Cylinder darin der Länge nach hineingelegt werden kann, und doch vom Quecksilber bedeckt bleibt. Der grofse Cylinder wird dann der horizontalen Lage so sehr genähert, dafs das Gas aus demselben tritt. Man mufs nun das mit Quecksilber gefüllte Probierglas so stellen, dafs die Gasblasen in diesem in die Höhe steigen.

Bei Mangel einer hinreichenden Menge von Quecksilber ist man oft, besonders auf Reisen, gezwungen, statt des Quecksilbers Wasser anzuwenden, um die Gase darüber aufzufangen. Bei den meisten qualitativen Untersuchungen erhält man auch durch dies Verfahren ein hinreichend genaues Resultat, was bei quantitativen Untersuchungen nicht der Fall ist. Wenn indessen in dem zu untersuchenden Gasgemenge solche Gase enthalten sind, welche aufserordentlich leicht im Wasser auflöslich sind, so müssen auch bei qualitativen Untersuchungen die Gase über Quecksilber aufgefangen werden.

Die Gase, welche bei qualitativen Untersuchungen vorkommen können, sind folgende: Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas im Maximum und im Minimum von Kohle, Phosphorwasserstoffgas, Arsenikwasserstoffgas, Kohlenoxydgas, Stickstoffoxydgas, Stickstoffoxydulgas, Stickstoffgas, — Chlorwasserstoffgas, Bromwasserstoffgas, Jodwasserstoffgas, Kieselfluorwasserstoffgas, Borfluorwasserstoffgas, Cyanwasserstoffgas, Ammoniakgas, Kohlensäuregas, Schwefelichtsäuregas, Chlorgas, Cyangas, Schwefelwas-

serstoffgas, Selenwasserstoffgas und Tellurwasserstoffgas.

Es ist ziemlich leicht, die Natur eines Gases zu erkennen, wenn es nicht mit anderen gemengt ist. Man untersucht zuerst das Gasgemenge auf die Weise, dafs man dasselbe mit einer concentrirten Auflösung von Kali schüttelt, wodurch einige Gase leicht absorbirt werden, andere indessen in keinem sehr bemerkbaren Grade aufgelöst werden.

Zu den letztern gehören folgende Gase: Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, beide Arten von Kohlenwasserstoffgas, Phosphorwasserstoffgas, Arsenikwasserstoffgas, Kohlenoxydgas, Stickstoffoxyd, Stickstoffoxydul und Stickstoffgas. Diese Gase erkennt man nun einzeln durch einige der wichtigsten Eigenschaften derselben, wodurch sich eine dieser Gasarten von der anderen unterscheidet.

Das Gas besteht aus Sauerstoffgas, wenn es sich nicht bei der Berührung mit einem brennenden Körper entzündet, aber die Verbrennung des brennenden Körpers mit grofser Lebhaftigkeit unterhält; ferner wenn sich ein glimmender Holzspahn augenblicklich, wenn er in das Gas gehalten wird, entzündet, und wenn sich bei der Mengung des Gases mit farbenlosem Stickstoffoxydgas gelbrothe Dämpfe bilden.

Besteht das Gas aus Wasserstoffgas, so brennt es mit schwacher bläulicher Flamme, wenn es angezündet wird, hat gar keinen, oder nur einen schwachen Geruch, welcher aber immer von fremden Beimengungen herrührt, wird vom Kalkwasser, wenn es mit einem gleichen Volum Chlorgas über Wasser gemengt worden ist, nach und nach beim Tageslichte zu Chlorwasserstoffgas absorbirt, ohne dafs eine milchichte Trübung des Kalkwassers entsteht; durch Schütteln mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird es nicht absorbirt, und bewirkt in dieser keine schwarze Fällung.

Besteht das Gas aus Kohlenwasserstoffgas im Maximum von Kohle, so brennt es, wenn es angezündet wird, mit stark leuchtender Flamme, und wenn es mit Chlorgas über Wasser gemengt wird, so wird es absorbirt, während zugleich kleine Oeltropfen sich zeigen, das Wasser einen ätherartigen Geruch annimmt, aber im Ueberschufs hinzugesetztes Kalkwasser nicht getrübt wird; ferner wird es von einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht absorbirt.

Besteht das Gas aus Kohlenwasserstoff im Minimum von Kohle, so brennt es, wenn es angezündet wird, mit einer schwachen blauen Flamme, und wenn es über Wasser mit Chlorgas gemengt wird, so wird es zwar nicht im Dunkeln, wohl aber im Lichte zersetzt, und dann vom überschüssig zugesetzten Kalkwasser unter Trübung desselben, welche von kohlensaurer Kalkerde herrührt, absorbirt; auch wird es weder von einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd noch beim Erhitzen mit Kalium über Quecksilber absorbirt.

Das Phosphorwasserstoffgas entzündet sich, wenn es durch Kochen von Phosphor mit Wasser und einer starken alkalischen Base bereitet worden ist, schon von selbst bei Berührung mit atmosphärischer Luft; wird es durch Erhitzung der wasserhaltigen phosphorichten Säure bereitet, so entzündet es sich zwar bei Berührung mit der Luft nicht, brennt aber, wenn es angezündet wird, wie das sich von selbst entzündende Gas, mit einer stark leuchtenden Flamme, die einen weifsen Rauch ausstöfst, der das befeuchtete Lackmuspapier röthet, wodurch es sich von vielen anderen Gasarten unterscheidet. Aufserdem hat es einen charakteristischen, höchst unangenehmen Geruch; auch wird es durch Schütteln mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd unter Fällung eines schwarzen Niederschlages von Silber absorbirt. — Da das sich bei Berührung mit der Luft von selbst entzündende Phosphorwasserstoffgas immer freies Wasserstoff-

gas, bald in gröfserer, bald in geringerer Menge, enthält, so geschieht die Absorption desselben durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung nicht vollständig.

Das Arsenikwasserstoffgas brennt, wenn es angezündet wird, und bildet, wenn man es in einem umgekehrten Probierglase anzündet, einen braunschwarzen Absatz, von dem sich die kleinste Menge beim Erhitzen als Arsenik zu erkennen giebt. Es unterscheidet sich von anderen Gasarten auch noch durch seinen eigenthümlichen unangenehmen Geruch, und dadurch, dafs es durch Schütteln mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd unter Fällung eines schwarzen Niederschlages von Silber absorbirt wird.

Das Kohlenoxydgas brennt, wenn es angezündet wird, mit blauer Flamme, hat keinen bemerkbaren Geruch, und verhält sich gegen eine salpetersaure Silberoxydauflösung und gegen Chlorgas über Wasser ähnlich dem Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle; von diesem unterscheidet es sich nur dadurch, dafs es vom Kalium beim Erhitzen über Quecksilber absorbirt wird.

Das Stickstoffoxydgas ist farbenlos, doch bildet es bei Berührung mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoffgas gelbrothe Dämpfe, wodurch es sich von anderen Gasarten unterscheidet; auch wird es von einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder von einem anderen Eisenoxydulsalz absorbirt, und diese Auflösung dadurch schwarz gefärbt. Die letztere Eigenschaft hat dieses Gas mit keinem anderen Gase gemein.

Das Stickstoffoxydulgas ist nicht brennbar, doch entzündet es, wie Sauerstoffgas, einen glimmenden Holzspahn. Vom Sauerstoffgas unterscheidet es sich dadurch, dafs es bei der Mengung mit Stickstoffoxydgas keine gelbrothe Dämpfe entwickelt. Von einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird es nicht absorbirt.

Das Stickstoffgas ist nicht brennbar, und kann auch die Verbrennung brennbarer Körper nicht unterhal-

ten; es ist ohne Geruch, und wird weder durch Chlorgas, noch durch salpetersaure Silberoxydauflösung, noch durch andere Reagentien verändert, wodurch es sich von anderen Gasarten unterscheidet.

Die Gase, welche durch eine Auflösung von Kali leicht absorbirt werden, sind folgende: Chlorwasserstoffgas, Bromwasserstoffgas, Jodwasserstoffgas, Kieselfluorwasserstoffgas, Borfluorwasserstoffgas, Cyanwasserstoffgas, Ammoniak, — ferner Kohlensäuregas, Schweflichtsäuregas, Chlorgas, Cyangas, Schwefelwasserstoffgas, Selenwasserstoffgas und Tellurwasserstoffgas. Diese Gasarten sind leichter von einander zu unterscheiden, als die, von denen im Vorhergehenden gesprochen wurde. Die ersten sieben von ihnen lösen sich schon in wenigem Wasser in sehr grofser Menge auf, und sind hierin eben so auflöslich, wie in einer Auflösung von Kali. Da die letzten sieben Gasarten zwar nicht unlöslich, doch auch lange nicht so auflöslich in Wasser sind wie jene, so können schon hierdurch die ersten sieben Gasarten von den zuletzt genannten unterschieden werden. Die zuerst genannten sieben Gasarten können, wenn sie nicht mit anderen gemengt sind, nun sehr leicht nach der Absorption in wenigem Wasser an den Eigenschaften dieser Auflösung erkannt werden. Da jedoch von diesen Auflösungen in der ersten Abtheilung dieses Bandes schon ausführlich geredet worden ist, so kann die Unterscheidung dieser Gasarten hier füglich ganz übergangen werden.

Die zuletzt genannten sieben Gasarten, welche im Wasser weniger leicht auflöslich sind, lassen sich sehr leicht erkennen und von einander unterscheiden, wenn sie nicht mit anderen Gasen gemengt sind. Von diesen sind das Kohlensäuregas, das Schweflichtsäuregas und das Chlorgas bei der Berührung mit der atmosphärischen Luft nicht brennbar, dahingegen brennen das Cyangas, das

Schwefelwasserstoffgas, das Selenwasserstoffgas und das Tellurwasserstoffgas, wenn sie beim Zutritt der atmosphärischen Luft angezündet werden. Von diesen vier letzteren Gasarten können die kleinsten Mengen durch den Geruch erkannt werden, vorzüglich vom Cyangas und vom Schwefelwasserstoffgas, da der Geruch derselben sehr auffallend, aber bei beiden höchst verschieden ist. Um übrigens diese vier Gasarten sicher von einander zu unterscheiden, reichen die Eigenschaften schon hin, die von denselben S. 392., 355., 385. und 387. angeführt worden sind. — Von den drei nicht brennbaren Gasarten unterscheiden sich das Chlorgas und das Schwefelichtsäuregas durch ihren strengen und eigenthümlichen Geruch vom Kohlensäuregas, welches geruchlos ist, und beim Schütteln mit Kalkwasser von diesem unter Fällung eines weifsen Niederschlages absorbirt wird; der entstehende Niederschlag wird von fast jeder auflöslichen Säure unter Brausen wieder aufgelöst.

So wie die einzelnen Gasarten leicht erkannt werden können, wenn sie frei von anderen Gasarten sind, so ist es auch in den meisten Fällen nicht sehr schwer, sie zu erkennen, wenn sie mit anderen Gasarten gemengt sind. Nur in einigen weiter unten angeführten Fällen ist dies sehr schwierig, und dann kann es eigentlich nur durch eine quantitative Analyse geschehen. — Da sehr viele Gasarten sich gegenseitig zersetzen, so können nicht alle S. 593. aufgeführte Gasarten in einem Gasgemenge zugleich enthalten sein.

Ein zu untersuchendes Gasgemenge, das über Quecksilber aufgefangen worden ist, wird zuerst mit einer concentrirten Auflösung von Kali geschüttelt. Wird nichts davon absorbirt, so besteht es aus Gasarten, die S. 594. erwähnt worden sind; wird hingegen alles absorbirt, so besteht es aus denen, die S. 597. angeführt worden sind;

wird nur ein Theil absorbirt, so besteht das Gemenge aus Gasen beiderlei Art.

Untersuchung des von einer Kaliauflösung nicht absorbirten Gases. — Man untersucht zuerst, ob ein Theil des Gases, das nach Behandlung mit der Kaliauflösung zurückbleibt, bei Berührung mit atmosphärischer Luft brennt, wenn es angezündet wird, oder nicht. Im ersteren Falle bestand es aus brennbaren, in Kaliauflösung nicht auflöslichen Gasen, also aus Wasserstoffgas, Kohlen-, Phosphor- oder Arsenikwasserstoffgas, oder aus Kohlenoxydgas, oder es enthält eins oder einige dieser Gase wenigstens in überwiegender Menge.

Ist dies nicht der Fall, aber unterhält das Gas das Brennen eines brennenden Körpers, wenn derselbe in das Gemenge getaucht wird, so enthält es Sauerstoffgas oder Stickstoffoxydul.

Verpufft das Gas beim Entzünden mit einer schwächeren oder stärkeren Detonation, so enthält das Gas neben Sauerstoffgas auch eine oder einige der wasserstoffhaltigen Gasarten; ist dies Kohlenwasserstoffgas im Maximum von Kohle, so ist die Verpuffung besonders heftig und gefährlich.

Ist das Gasgemenge bei Berührung mit atmosphärischer Luft nicht entzündbar, und unterhält es auch nicht das Brennen eines brennenden Körpers, so besteht es entweder ganz oder vorzüglich aus Stickstoffgas oder auch aus Stickstoffoxydgas.

Ein Theil des von der Kaliauflösung nicht absorbirten Gasgemenges wird mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd geschüttelt. Wird es davon ganz oder zum Theil absorbirt, während sich in der Silberoxydauflösung ein schwarzer Niederschlag bildet, so bestand das absorbirte Gas entweder aus Phosphorwasserstoffgas, oder aus Arsenikwasserstoffgas; es ist leicht, nach dem, was oben, S. 595., darüber gesagt worden, zu erkennen, welche von diesen Gasen im Gemenge enthalten sind. Der von

der Silberoxydauflösung nicht absorbirte Theil besteht in diesen Fällen gewöhnlich nur aus Wasserstoffgas.

Ist das Gemenge bei Berührung mit der atmosphärischen Luft entzündbar, und geschieht durch salpetersaure Silberoxydauflösung keine Absorption, so setzt man zu demselben Chlorgas, während das Gas über Wasser steht. Bei Gegenwart von Kohlenwasserstoffgas im Maximum von Kohle erkennt man dies dann leicht an den sich zeigenden Oeltröpfchen und dem ätherartigen Geruch, den das Sperrwasser des Gases annimmt. Wird das Gas, nachdem es, mit Chlorgas gemengt, dem Lichte ausgesetzt gewesen ist, von einem Ueberschufs von Kalkwasser unter milchichter Trübung absorbirt, so kann das Gasgemenge entweder Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle oder Kohlenoxydgas enthalten. Es ist bei qualitativen Untersuchungen schwer zu bestimmen, welche von diesen beiden Gasarten, oder ob beide zugegen sind. Man kann dies nur sehen, wenn man die trocknen Gase über Quecksilber erhitzt, nachdem man ein Stück Kalium hineingebracht hat; das Kohlenoxydgas wird dadurch absorbirt, das Kohlenwasserstoffgas hingegen nicht dadurch verändert (S. 596.). Wenn nun noch freies Wasserstoffgas vorhanden ist, so kann die Gegenwart desselben bei qualitativen Untersuchungen nicht gefunden werden.

Wird das an der Luft entzündbare Gas zwar nach dem Zusatze von Chlorgas über Wasser nach längerer oder kürzerer Zeit absorbirt, aber durch überschüssig hinzugesetztes Kalkwasser nicht ein weifser Niederschlag gebildet, so ist das Gas nur Wasserstoffgas.

Ist das Gemenge bei Berührung mit der Luft nicht entzündbar, aber verpufft es beim Anzünden, so leitet man Stickstoffoxydgas in dasselbe. Entstehen dadurch rothe Dämpfe, und geschieht über Wasser eine Absorption, so ist dies ein Zeichen von der Gegenwart des Sauerstoffgases; auch umgekehrt erkennt man die Gegenwart des Stickstoffoxydgases leicht, wenn in das Gemenge

Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft geleitet wird. Das Stickstoffoxydgas kann indessen auch noch an der Absorption durch eine Eisenoxydulauflösung und Schwärzung derselben erkannt werden.

Bleibt ein Rückstand, nachdem das Gasgemenge nach einander mit salpetersaurer Silberoxydauflösung, mit Chlorgas, dann mit Sauerstoffgas oder Stickstoffoxydgas behandelt worden ist, so kann dies nur noch aus Stickstoffoxydulgas oder Stickstoffgas bestehen. Im ersteren Falle wird in dem Gase die Verbrennung der brennenden Körper unterhalten, im letzteren aber nicht. Sind indessen beide zugleich vorhanden, so können sie von einander getrennt und erkannt werden, wenn man zu dem Gemenge dem Volum nach ungefähr den vierten Theil Alkohol setzt, und es damit anhaltend schüttelt; hierdurch wird nur das Stickstoffoxydulgas absorbirt und das Stickstoffgas bleibt zurück.

Untersuchung des von der Kaliauflösung absorbirten Gases. — Die qualitative Untersuchung der Auflösung dieser Gase, welche S. 597. aufgezählt worden sind, könnte eigentlich auf die Weise geschehen, wie es im siebenten und zehnten Abschnitte dieser Abtheilung gezeigt worden ist, denn mit Ausnahme des Ammoniakgases bilden die Auflösungen dieser Gase im Wasser mit dem Kali Verbindungen, deren saure Bestandtheile nach den Methoden, die in den erwähnten Abschnitten beschrieben worden sind, aufgefunden werden können. In einigen Fällen ist es indessen leichter, manche Gase in dem Gasgemenge selbst zu erkennen, indem man dasselbe mit verschiedenen Reagentien behandelt.

Wenn man das Gasgemenge, ehe es mit Kaliauflösung behandelt worden ist, nur mit sehr wenigem Wasser behandelt, so lösen sich vorzugsweise einige Gase in grofser Menge auf, während andere, die S. 597. angeführt worden sind, nur in geringerer Menge davon aufgenommen werden.

Nachdem man daher das Gasgemenge mit sehr wenigem Wasser behandelt hat, schüttelt man einen Theil des nicht absorbirten Gases mit Kalkwasser, von welchem alle noch nicht absorbirten Gase aufgenommen werden. Erhält dabei das Kalkwasser eine milchichte Trübung, so ist dies ein Beweis von der Gegenwart des Kohlensäuregases, welches überhaupt hierdurch leicht erkannt werden kann, wenn es auch mit anderen Gasen, auch mit solchen, die durch eine Kaliauflösung nicht absorbirt werden, gemengt ist.

Einen Theil des Gases schüttelt man mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd. Wird dies schwarz gefällt und das Gas ganz oder zum Theil absorbirt, so zeigt dies die Gegenwart von Schwefelwasserstoffgas an, wovon übrigens schon die kleinste Menge durch den Geruch, und eine gröfsere Menge dadurch entdeckt werden kann, dafs es bei Berührung mit atmosphärischer Luft mit blauer Flamme brennt, wenn es angezündet wird, und dabei nach schweflichter Säure riecht. Selen- und Tellurwasserstoffgas verhalten sich demselben ähnlich, theilen aber letztere Eigenschaft nicht mit ihm.

Wenn das Gas die Farbe der blauen Lackmustinctur zerstört, und diese gelb färbt, so wie, wenn es zum Theil oder ganz vom Quecksilber absorbirt wird, so enthält es oder ist Chlorgas.

Hat das Gas den bekannten Geruch des brennenden Schwefels, wird es vom braunen oder rothen Bleioxyd, so wie vom Borax absorbirt, so ist das Gas Schwefllichtsäuregas.

Um zu sehen, ob das Gemenge Cyangas enthält, läfst man es von einer Kaliauflösung absorbiren, und setzt dann zu dieser Auflösung eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, das zugleich eine geringe Menge von Eisenoxyd enthält, darauf gieſst man noch etwas verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure hinzu, so dafs die Flüssigkeit sauer wird. Entsteht dann ein blauer Nie-

derschlag, so enthält das Gemenge Cyangas. Es ist gut, ehe man diese Versuche anstellt, in das Gas rothes Quecksilberoxyd zu führen, um, wenn Dämpfe von Cyanwasserstoff vorhanden wären, diese hierdurch absorbiren zu lassen, weil bei der nachherigen Behandlung diese ähnliche Erscheinungen, wie Cyangas, geben könnten. Letzteres wird vom Quecksilberoxyd nicht absorbirt.

Die durch wenig Wasser in grofser Menge auflöslichen Gase, die S. 597. angeführt worden sind, lassen sich leicht erkennen, auch wenn sie mit vielen anderen gemengt vorkommen.

Setzt das Gas bei der Absorption durch Wasser leicht zu erkennende Kieselsäure in gelatinösen Flocken ab, so ist in ihm Kieselfluorwasserstoffgas enthalten.

Wird die Auflösung des Gases in wenigem Wasser mit Alkohol gemengt, und brennt dieser, wenn er angezündet wird, mit grüner Flamme, so ist Borfluorwasserstoffgas darin vorhanden.

Wird die Auflösung des Gases in wenigem Wasser, oder besser, die Auflösung des Gases in Kaliauflösung mit Salpetersäure und Stärkemehlauflösung vermischt, und diese dadurch blau gefärbt, so zeugt dies von der Gegenwart des Jodwasserstoffgases, welches übrigens durch Quecksilber zersetzt wird, und wegen seiner grofsen Löslichkeit im Wasser nicht über demselben aufgefangen werden kann.

Wird zu dem Gase oder zu der Auflösung desselben im Wasser Chlorgas oder eine Auflösung von Chlor im Wasser gesetzt, und sie dadurch braun gefärbt, wird ferner die Auflösung entfärbt, wenn sie mit Aether geschüttelt wird, während der Aether die Farbe derselben bekommt, so war im Gase Bromwasserstoffgas.

Wird die Auflösung des Gases in Wasser durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd weifs gefällt, ist die Fällung in verdünnter Salpetersäure unlöslich, hingegen auflöslich in Ammoniak, hat man sich ferner von der

Abwesenheit des Bromwasserstoffgases überzeugt, so enthält das Gas Chlorwasserstoffgas, dessen Gegenwart bei Anwesenheit von Bromwasserstoffgas schwer zu entdecken ist. Man müfste dann mit der wäfsrigen Auflösung der Gase so verfahren, wie es S. 547. gezeigt wurde.

Verhält sich die Auflösung des Gases in Kaliauflösung, wie die des Cyangases in derselben, wird jedoch das Gas zum Theil oder ganz von rothem Quecksilberoxyd absorbirt, so enthielt das Gas Cyanwasserstoffgas.

Werden endlich im Gase weifse Nebel gebildet, wenn in dasselbe concentrirte flüssige Chlorwasserstoffsäure oder Chlorwasserstoffgas gebracht wird, und findet dabei eine Condensation statt, so enthält das Gas Ammoniakgas, das übrigens mit den sauren Gasen zusammen nicht existiren, und schon in kleiner Menge durch den Geruch erkannt werden kann.

XIII. *Anleitung zu Löthrohruntersuchungen.*

Wie schon an mehreren Orten bemerkt wurde, ist bei qualitativen analytischen Untersuchungen, besonders solcher Substanzen, die sehr zusammengesetzt sind, das Löthrohr oft gar nicht zu entbehren, weil man durch dasselbe gewisse Körper, vorzüglich mehrere Metalloxyde, mit gröfserer Leichtigkeit und Sicherheit auffinden kann, als es auf nassem Wege möglich ist, besonders, wenn nur geringe Mengen davon vorhanden sind. Es ist jedoch nicht anzurathen, die qualitative Untersuchung einer Substanz vermittelst des Löthrohrs allein zu bewerkstelligen. Dies würde höchstens nur dann geschehen können, wenn die zu untersuchende Substanz aus wenigen Bestandtheilen besteht. Enthält sie mehrere Stoffe, so würden bei einer blofsen Untersuchung vor dem Löthrohre leicht einige derselben, und selbst Hauptbestandtheile, übersehen werden, weil viele Stoffe keine sehr bemerkbare Erscheinungen zeigen, wenn sie auf trocknem

Wege mit der Löthrohrflamme behandelt werden, während andere so starke Reactionen hervorbringen, dafs dadurch oft die der übrigen nicht bemerkt werden können.

Bisweilen befindet man sich jedoch in dem Fall, dafs man qualitative Untersuchungen auf nassem Wege entweder nur mit vielen Umständen, oder auch gar nicht anstellen kann, wie z. B. auf Reisen, und dann kommt einem die Fertigkeit in der Anwendung des Löthrohrs sehr zu statten. Auch ist dieselbe noch dann von grofsem Nutzen, wenn bei den Untersuchungen mancher Substanzen, besonders solcher, die einen technischen Zweck haben, man die Absicht hat, nur die Gegenwart solcher Stoffe aufzufinden, deren Gegenwart oder Abwesenheit sich gerade leicht durch das Löthrohr erkennen läfst. Aus diesen Gründen soll im Folgenden eine Anleitung gegeben werden, wie sich in einer Verbindung durch das Löthrohr die Gegenwart der Bestandtheile auffinden läfst, die durch dasselbe mit Sicherheit erkannt werden können.

Die Kenntnifs von der Form und den Theilen des Löthrohrs, so wie von den Instrumenten, die bei Löthrohrversuchen gebraucht werden, und auch von den Handgriffen, die beim Blasen mit dem Löthrohre und bei allen Löthrohrversuchen angewandt werden, kann wohl als bekannt vorausgesetzt werden. Man findet in dem schon S. 468. erwähnten Werke von Berzelius dies alles so vollständig aus einander gesetzt, dafs, wie schon oben bemerkt worden ist, auf dasselbe verwiesen werden mufs.

Die ersten Versuche, die zu machen sind, werden mit kleinen Mengen der zu untersuchenden Substanz allein angestellt; nach diesen Versuchen erst löst man die Substanzen in den Flüssen auf. Der Gang, welchen man einzuschlagen hat, wenn die Bestandtheile einer unbekannten Substanz nur durch Löthrohrversuche gefunden werden sollen, ist folgender:

I. Man erhitzt die Substanz in einem kleinen Glaskölbchen, oder in einer an einem Ende zugeschmolzenen

Glasröhre, und zwar im Anfange nur durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe, um auf die Weise, wie es S. 472. gezeigt worden ist, zu untersuchen, ob flüchtige Stoffe in derselben, und ob unter ihren Bestandtheilen auch sogenannte organische enthalten sind. Man verstärkt später die Hitze, indem man mit dem Löthrohre durch die Spiritusflamme bläst. Die Substanzen, welche bei diesem Versuche unzersetzt oder zersetzt verflüchtigt werden können, sind vorzüglich folgende:

Wasser. Es kann theils als wesentlicher Bestandtheil, theils auch als Decrepitationswasser in der zu untersuchenden Substanz enthalten sein. Es ist leicht, nach einiger Erfahrung, aus der Menge des sich in dem kalten Theile der Glasröhre absetzenden Wassers zu entscheiden, ob dasselbe einen wesentlichen Bestandtheil der Substanz ausmacht, oder ob es nur hygroscopisches Wasser ist. Auch untersucht man, ob das erhaltene Wasser sich gegen Lackmuspapier wie reines Wasser verhält, oder ob es eine Säure, oder ein Alkali enthält; reagirt das Wasser alkalisch, so kann dies nur von Ammoniak herrühren, dessen Gegenwart erkannt wird, wenn bei der Näherung eines Glasstabs, der mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet ist, weifse Nebel über dem Wasser entstehen.

Flüchtige Säuren von gasförmiger oder flüssiger Form. Die sauren Salze der Säuren, welche im reinen oder wasserhaltigen Zustande flüchtig sind, verlieren, wenn sie in einem Glaskölbchen durch das Löthrohr (vermittelst der Flamme der Spirituslampe) erhitzt werden, den Ueberschufs der Säure, welcher dann ein befeuchtetes Lackmuspapier, das vorher in den Hals des Kölbchens gesteckt wird, stark röthet. Von den neutralen Salzen dieser flüchtigen Säuren werden nur einige durch's Erhitzen im Glaskölbchen zersetzt. Dies ist besonders bei vielen neutralen salpetersauren Salzen der Fall, die dann das Glaskölbchen mit einem gelbrothen Gase von salpetrichter Säure anfüllen. Sicherer ist es indessen, die

salpetersauren Salze vermittelst zweifach schwefelsauren Kali's auf die Weise, wie es weiter unten wird gezeigt werden, zu behandeln, weil dann alle salpetersaure Salze diese Reaction zeigen. Auch die Säure in den unterschwefelsauren Salzen wird durch's Erhitzen im Glaskölbchen zersetzt, und kann an der sich entwickelnden schweflichten Säure erkannt werden (S. 184.). — In einigen wenigen Fällen kann auch Fluorwasserstoffsäure aus Fluorverbindungen durch blofses Erhitzen ausgetrieben werden, wenn nämlich die Verbindung zugleich etwas Wasser enthält (S. 348.).

Schwefel und einige Schwefelmetalle. Es kann sich Schwefel aus zu untersuchenden Substanzen sublimiren, wenn er einen Gemengtheil derselben ausmacht, oder wenn diese Schwefelmetalle enthalten, welche durch Erhitzung beim Ausschlufs der Luft einen Theil ihres Schwefels verlieren. Der Schwefel sublimirt in diesen Fällen als Tropfen, welche, so lange sie warm sind, eine rothbraune Farbe haben, aber nach dem Erkalten die bekannte gelbe Farbe des Schwefels erhalten. Die Schwefelmetalle, welche auf diese Weise durch Verlust eines Theils ihres Schwefels sich in niedrigere Schwefelungsstufen verwandeln, sind S. 383. angeführt worden. Aber auch mehrere andere Schwefelmetalle können einen kleinen Antheil Schwefel verlieren, welcher sich in dem kälteren Theil der Glasröhre absetzt, weil beim Erhitzen derselben in der Glasröhre der Zutritt der atmosphärischen Luft nicht völlig abgehalten werden kann, und der Sauerstoff der Luft einen kleinen Theil des Schwefels aus dem Schwefelmetalle austreibt. — Nur sehr wenige Schwefelmetalle verflüchtigen sich unzersetzt; es sind dies nur Schwefelquecksilber, das, wenn es nach der Sublimation gerieben wird, eine rothe Farbe erhält, und die Verbindungen des Schwefels mit dem Arsenik, von denen einige von einem Unerfahrenen leicht für Schwefel gehalten werden können. Man erkennt in ihnen in-

dessen die Gegenwart des Arseniks auf die Weise, wie es S. 306. gezeigt worden ist.

Selen und einige Selenmetalle. Selen kann unter denselben Umständen wie der Schwefel sublimirt werden, theils wenn das Selen ein Gemengtheil der Substanz ist, theils auch, wenn sich Selenmetalle darin befinden, die viel Selen enthalten. Es setzt sich in kleiner Menge als röthliches, in gröfserer Menge als schwarzes Sublimat an, das gerieben ein dunkelrothes Pulver giebt, und an den Kennzeichen, die S. 401. angeführt worden sind, erkannt werden kann. Von den Selenmetallen läfst sich das Selenquecksilber und Selenarsenik verflüchtigen, doch wird letzteres dabei etwas zersetzt.

Flüchtige Metalle. Es sind dies besonders Arsenik, Quecksilber, Cadmium und Tellur, welche alle Metallglanz und eine schwarze oder graue Farbe haben. — Das Arsenik sublimirt sowohl, wenn die zu untersuchende Substanz wesentlich aus Arsenik besteht, als auch aus einigen Arsenikmetallen, die eine grofse Menge Arsenik enthalten, und die sich durch's Erhitzen in eine niedrigere Arsenikstufe verwandeln, oder welche das Arsenik schwach gebunden enthalten. Zu den ersteren gehören höhere Arsenikstufen des Arseniks mit Nickel (Arseniknickel), des Kobalts (Speisekobalt), des Eisens u. s. w.; zu den letzteren, welche das Arsenik schwach gebunden enthalten, gehören die Verbindungen des Arseniks mit dem Antimon. Auch geben einige arsenichtsaure Salze beim Erhitzen beim Ausschlufs der Luft metallisches Arsenik. Das sublimirte metallische Arsenik kann selbst in der kleinsten Menge sicher und leicht erkannt werden (S. 298.). — Quecksilber wird aus den meisten seiner Verbindungen sublimirt, und kann leichter als jedes andere Metall erkannt werden. Ist die Menge desselben gering, so bildet es oft nur ein graues Sublimat, in welchem aber bei Berührung mit einem Glasstäbchen sichtbare Quecksilberkügelchen entstehen. — Cadmium kann aus einigen

gen seiner Legirungen sublimirt werden, und dann an mehreren seiner Eigenschaften, besonders daran erkannt werden, dafs es sich beim Erhitzen an der Luft in braungelbes Oxyd verwandelt (S. 428.). — Tellur ist schwerer zu verflüchtigen; es sublimirt in einem kleinen Glaskölbchen erst bei guter Rothglühhitze, und setzt sich wie Quecksilber als kleine metallische Tropfen, die aber fest sind, an die kältern Stellen des Glases an.

Feste flüchtige Oxyde und Säuren. Zu diesen gehören: Antimonoxyd, welches erst zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt, ehe es als glänzende Krystallnadeln sublimirt; Telluroxyd, das ein etwas ähnliches Verhalten wie das Antimonoxyd zeigt, doch weit schwerer als dieses sich verflüchtigen läfst, und kein krystallinisches Sublimat bildet (S. 176.); arsenichte Säure, welche sehr leicht sublimirt; Arseniksäure, die bei einer stärkern Hitze sich in arsenichte Säure und in Sauerstoffgas verwandelt, und dann dasselbe Sublimat wie die arsenichte Säure giebt; Osmiumsäure, die sich bei der Erhitzung als weifse Tropfen sublimirt, und dabei einen starken stechenden Geruch entwickelt (S. 283.).

Flüchtige Salze und flüchtige salzähnliche Verbindungen. Zu den erstern gehören besonders die meisten Salze des Ammoniaks, die sich entweder vollständig verflüchtigen, oder, wenn sie an eine feuerbeständige Säure gebunden sind, sich nur theilweise verflüchtigen lassen (S. 19.). Die Ammoniaksalze kann man bei diesen Versuchen ziemlich leicht erkennen und von andern unterscheiden, wenn man sie mit Soda und Wasser auf Platinblech zu einem Brei anreibt, und diesen Brei schwach erhitzt; es verbreitet sich dann ein starker Ammoniakgeruch.

Zu den salzähnlichen Verbindungen gehören besonders: Quecksilberchlorid, das bei einer sehr geringen Hitze zuerst schmilzt, und dann sublimirt; Quecksilberchlorür, das, ohne vorher zu schmelzen, subli-

mirt, und dessen Sublimat, so lange es heifs ist, gelblich ist, aber nach dem gänzlichen Erkalten eine weifse Farbe hat. Beide Chlorverbindungen des Quecksilbers geben, wie überhaupt alle Quecksilberverbindungen, ein Sublimat von Quecksilberkugeln, wenn sie mit Soda gemengt, und dann in einem kleinen Glaskolben erhitzt werden. Aehnlich diesen Chlormetallen verhalten sich die Verbindungen des Quecksilbers mit dem Brom und Jod, nur mit dem Unterschied, dafs das Quecksilberjodid, welches eine rothe Farbe hat, ein gelbes Sublimat giebt, welches jedoch einen rothen Strich hat.

Wenn auch keine flüchtige Bestandtheile in zu untersuchenden Substanzen entdeckt werden sollen, so ist es doch häufig nöthig, sie in kleinen Glaskölbchen durch die Flamme der Spirituslampe zu erhitzen, wenn die Substanzen stark decrepitiren, da durch das Decrepitiren die weiteren Untersuchungen leicht gestört werden können.

In einigen Fällen behandelt man darauf die zu untersuchenden Substanzen in dem kleinen Glaskölbchen mit einigen Reagentien. Dies geschieht, wie aus dem eben Gesagten hervorgeht, wenn man in der Substanz eine Quecksilberverbindung vermuthet. Man mengt sie dann mit einem Ueberschufs von recht trockner Soda, erhitzt sie zuerst durch die blofse Flamme der Spirituslampe, und verstärkt darauf die Hitze, indem man mit dem Löthrohr in die Flamme bläst. Bei Gegenwart einer Quecksilberverbindung zeigt sich dann ein grauer Anflug von sublimirtem Quecksilber. Bisweilen läfst sich dieser im ersten Augenblick nicht gleich für metallisches Quecksilber erkennen; man mufs ihn dann mit einem Stäbchen von Glas oder Holz etwas zusammen bringen, wodurch sichtbare Quecksilberkügelchen entstehen. Enthielt die Verbindung Wasser, oder hat man nicht sehr trockne Soda angewandt, so wird mit dem Quecksilber auch Wasser verflüchtigt, das sich im kältern Theil vom Halse des Kölbchens zu Tropfen verdichtet, und dann in die

heifse Kugel herabfliefst, wodurch diese leicht zerspringen kann. Es ist deshalb gut, die Soda kurz vor dem Versuch in einem kleinen Tiegel zu erhitzen, um sie vom Wasser zu befreien; auch mufs man den Glaskolben möglichst horizontal halten. Besteht die zu untersuchende Substanz aus einer sehr flüchtigen Quecksilberverbindung, wie z. B. aus Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor und Brom, so kann, besonders bei einer unzweckmäfsigen Erhitzung, der gröfste Theil der Verbindung, oder fast die ganze Menge derselben verflüchtigt werden, ehe die Soda zersetzend auf dieselbe einwirkt, so dafs man wenig oder fast gar kein sublimirtes Quecksilber erhält. In diesem Falle ist es besser, eine Soda anzuwenden, die nicht ganz wasserfrei ist, und das Gemenge im Kölbchen nicht langsam, sondern wo möglich plötzlich stark zu erhitzen, doch wird auch hierbei immer ein Theil der Verbindung unzersetzt verflüchtigt. Man kann dies nur dadurch vermeiden, dafs man das Gemenge im Glaskölbchen mit Wasser befeuchtet, und dann vor dem Erhitzen noch etwas stehen läfst, doch ist es in diesem Fall wieder schwer, bei der Erhitzung das Zerspringen des Kölbchens zu verhindern.

Aufser Soda wendet man bei diesen Versuchen nur noch zweifach schwefelsaures Kali als ein Reagens an; es dient dazu, um in Salzen die darin enthaltenen Säuren zu erkennen, wenn diese beim Schmelzen damit aus ihren Salzen ausgetrieben werden. Besonders gebraucht man es, um die Salpetersäure in allen salpetersauren Salzen zu erkennen. Wenn diese mit zweifach schwefelsaurem Kali gemengt, und in einem Glaskölbchen durch die Flamme der Spirituslampe ohne Hülfe des Löthrohrs erhitzt werden, so entwickeln sie einen starken gelbrothen Dampf von salpetrichter Säure. Eben so wird dadurch Fluorwasserstoffsäure aus Fluorverbindungen getrieben, die sich dann daran erkennen läfst, dafs sie das Glas am Halse des Kölbchens angreift und

trübe macht. Aus Jodverbindungen wird auf diese Weise beim Erhitzen mit zweifach schwefelsaurem Kali violettes Jodgas ausgetrieben, und es setzt sich sublimirtes schwarzes Jod in dem kältern Theil des Halses ab, während sich auch zugleich schweflichte Säure entwickelt. Die Bromverbindungen entwickeln, wenn sie auf gleiche Weise mit zweifach schwefelsaurem Kali behandelt werden, etwas Bromgas, dessen Menge aber gewöhnlich so gering ist, dafs auf diese Weise das Brom in Verbindungen nicht sicher erkannt werden kann.

Um in schwefelsauren Salzen, die ein Metalloxyd zur Base haben, die Gegenwart der Schwefelsäure durch's Löthrohr zu finden, erhitzt man in einem Glaskölbchen ein Gemenge aus dem zuvor entwässerten Salze und Kohlenpulver durch die Löthrohrflamme, wodurch ein starker Geruch nach schweflichter Säure entsteht (S. 181.).

II. Nachdem man die zu untersuchende Substanz im Glaskölbchen behandelt hat, erhitzt man sie in einer an beiden Seiten offnen Glasröhre zuerst durch die blofse Flamme der Spirituslampe, und verstärkt dann die Hitze der Flamme durch das Löthrohr. Der Zweck hierbei ist, zu sehen, ob bei dieser Erhitzung beim Zutritt der atmosphärischen Luft flüchtige Körper gebildet werden. Man hat es hierbei in seiner Gewalt, ein stärkeres oder ein schwächeres Strömen von atmosphärischer Luft durch die Glasröhre hervorzubringen. Hält man beim Erhitzen des Körpers die Röhre ganz horizontal, so ist der Luftstrom nur unbedeutend; er ist aber um so stärker, je mehr die Lage der Röhre der senkrechten sich nähert.

Die flüchtigen Stoffe, die durch's Glühen der zu untersuchenden Substanzen beim Zutritt der atmosphärischen Luft gebildet werden, sind theils gasförmig, und können dann durch den Geruch wahrgenommen werden, theils setzen sie sich als Sublimat in dem kältern Theil

der Glasröhre an, und zwar nach ihrer gröfseren oder geringeren Flüchtigkeit in gröfserer oder geringerer Entfernung von der Substanz.

1) Durch den Geruch wahrnehmbare, beim Rösten sich entwickelnde gasförmige Substanzen. Hierzu gehört die schweflichte Säure, die sich bei Gegenwart von Schwefelmetallen bildet (S. 381.). Die kleinste Menge der gebildeten schwefllichten Säure kann schon an dem Geruch erkannt werden, wenn die zu untersuchende Substanz in der offnen Glasröhre geglüht wird, während man diese beinahe horizontal hält, und dann unmittelbar nach dem Glühen das obere Ende derselben unter die Nase bringt, wobei die Glasröhre möglichst senkrecht gehalten werden mufs. Auch wird ein befeuchtetes Fernambuckpapier, wenn es in den oberen Theil der Röhre geschoben ist, durch schweflichte Säure gebleicht. Fast alle Schwefelmetalle entwickeln bei dieser Behandlung schweflichte Säure; einige geben aufser schweflichter Säure noch sublimirten Schwefel, besonders solche, die im Glaskölbchen schon einen Theil des Schwefels durch die Erhitzung verlieren, doch ist dies auch abhängig von der mehr oder weniger geneigten Lage der Röhre während des Glühens der Substanz. Bei einigen Schwefelmetallen bilden sich auch noch andere Sublimate, von denen weiter unten die Rede sein wird. Das Schwefelzink und natürliche Schwefelmolybdän entwickeln beim Rösten am schwierigsten schweflichte Säure. Wenn die Verbindungen von Schwefel- und Arsenikmetallen im Glaskölbchen behandelt sind, und dadurch sublimirtes Arsenik verloren haben, so können sie noch beim Rösten in einer offnen Röhre einen Geruch nach schweflichter Säure entwickeln, wie z. B. Arsenikkies. — Durch den Geruch beim Rösten in der Röhre kann ferner noch die Gegenwart des Selens in Selenmetallen gefunden werden. Indessen wird hierbei,

besonders bei nicht sehr starker Neigung der Röhre, Selen selbst sublimirt. — Einige Arsenikmetalle geben, in der Röhre geröstet, einen Geruch nach Arsenik, doch nur solche, bei denen aufser arsenichter Säure bei nicht zu starker Neigung der Röhre auch noch Arsenik sublimirt wird. Wenn bei der Röstung der Arsenikmetalle in der Röhre nur arsenichte Säure gebildet wird, so kann kein Arsenikgeruch wahrgenommen werden.

2) Durch's Rösten in der Röhre sich sublimirende Substanzen. Ist das Sublimat weifs, so besteht es gewöhnlich aus Oxyden, welche theils schon als solche in der zu untersuchenden Substanz enthalten sind, theils sich durch Oxydation von Metallen gebildet haben. Hierher gehören vorzüglich folgende:

Arsenichte Säure. Sie bildet sich beim Rösten von Arsenikmetallen, und setzt sich als weifses Sublimat, das unter der Lupe krystallinisch erscheint, in dem kältern Theil der Glasröhre ab. Die kleinste Menge der sublimirten Säure wird dann auf Arsenik auf die Weise geprüft, wie es S. 298. angegeben ist. Bei manchen Arsenikmetallen bildet sich durch Rösten die arsenichte Säure leichter, bei manchen schwerer, und oft erfordert ihre Bildung ein anhaltendes Glühen durch die Löthrohrflamme, wie z. B. beim Glanzkobalt. Bei einigen wenigen Arsenikmetallen erhält man durch's Rösten in der offnen Röhre aufser arsenichter Säure, wie schon angeführt wurde, auch noch metallisches Arsenik. Aus Schwefelarsenik, oder Substanzen, die Schwefelarsenik enthalten, sublimirt beim Rösten in der offnen Röhre, aufser arsenichter Säure, auch gewöhnlich noch rothes, oder auch gelbes Schwefelarsenik, selbst wenn beim Glühen die Röhre sehr geneigt gehalten wird. — Aufserdem kann noch arsenichte Säure beim Glühen in der offnen Röhre aus Substanzen entwickelt werden, die einen grofsen Ueberschufs von arsenichter Säure oder von Arseniksäure enthalten, oder hauptsächlich aus diesen bestehen.

Antimonoxyd. Es sublimirt beim Rösten von Antimon, Antimonmetallen, Schwefelantimon und Verbindungen, die Schwefelantimon enthalten, so wie auch, wenn Antimonoxyd, oder Substanzen, die dies enthalten, in der offnen Röhre erhitzt werden. Das sich bildende Sublimat ist weifs, und kann durch geringe Hitze von einer Stelle zur andern getrieben werden, was es besonders charakterisirt (S. 177.). In vielen Fällen indessen besteht der Rauch, der durch's Rösten antimonhaltiger Substanzen in der Röhre gebildet wird, nicht aus Antimonoxyd allein, sondern er enthält zugleich antimonichte Säure, die zwar nicht flüchtig ist, aber durch das Glühen beim Zutritt der Luft aus dem Antimonoxyd während der Verflüchtigung desselben gebildet wird, und sich ebenfalls als Sublimat oberhalb der untersuchten Substanz in der Röhre absetzt. Ein solches Sublimat, das aus Antimonoxyd und antimonichter Säure besteht, kann daher durch Erhitzung nur zum Theil verflüchtigt werden. Es entsteht besonders beim Rösten von Schwefelantimon, von schwefelantimonhaltigen Substanzen und von einigen Antimonmetallen, vorzüglich, wenn die Metalle, mit denen das Antimon verbunden ist, leicht oxydirbar sind. Enthalten schwefelantimonhaltige Substanzen Blei, wie z. B. Bournonit, so wird beim Rösten in der Röhre ein weifses Sublimat gebildet, das zum Theil flüchtig, zum Theil nicht flüchtig ist, und aus Antimonoxyd und antimonichtsaurem Bleioxyd besteht.

Telluroxyd. Dies Sublimat bildet sich beim Rösten des Tellurs und der Tellurmetalle, so wie beim Erhitzen des Telluroxyds und einiger Verbindungen desselben in der offnen Röhre. Das sich verflüchtigende Telluroxyd bildet einen weifsen Rauch, der aber weit weniger flüchtig als der des Antimonoxyds ist, und sich daher leicht von ihm unterscheiden läfst, indem er bei der Erhitzung nicht fortgejagt werden kann, sondern zu kleinen farblosen Tropfen schmilzt (S. 176.). Enthalten

die Tellurmetalle Blei, so bildet sich zwar in gröfserer Entfernung von der untersuchten Substanz ein Sublimat von Telluroxyd, aber in geringerer Entfernung von derselben entsteht dann ein Sublimat von Telluroxyd-Bleioxyd, welches nicht zu Tropfen schmilzt. — Aehnlich dem Telluroxyd verflüchtigt sich beim Zutritt der Luft Chlorblei, das auch, wenn es erhitzt wird, wie Telluroxyd, zu Tropfen schmilzt.

Wismuthoxyd. Es bildet sich beim Oxydiren in der Röhre von Schwefelwismuth und Wismuthmetallen, aber fast gar nicht beim Oxydiren von Wismuth. Das Sublimat schmilzt, wenn es erhitzt wird, nicht zu farblosen, sondern zu braunen und gelblichen Tropfen, wodurch es sich vom Sublimate des Telluroxyds unterscheidet. Auch umgiebt sich eine Substanz, die Wismuth enthält, beim Glühen in der Röhre mit geschmolzenem Wismuthoxyd von dunkelgelber Farbe, die beim Abkühlen heller wird. Hierdurch kann das Wismuth von mehreren anderen Metallen leicht unterschieden werden; schwieriger aber läfst es sich dadurch vom Blei unterscheiden, dessen Verbindungen, wenn sie auf dieselbe Weise in der offnen Röhre behandelt werden, sich ebenfalls mit einem gelben geschmolzenen Oxyde umgeben, dessen Farbe jedoch nach der Abkühlung noch blässer als die des geschmolzenen Wismuthoxydes ist. Uebrigens können beide Metalle in ihren Verbindungen auf eine weiter unten anzuführende Methode leicht von einander unterschieden werden.

Andere Metalle, als Arsenik, Tellur, Antimon und Wismuth, geben, nur wenn gewisse Verbindungen derselben in der offnen Röhre erhitzt werden, weifse Sublimate. Zu diesen metallischen Verbindungen gehören: Schwefelblei und Selenblei, die weifse Sublimate von schwefelsaurem und selenichtsaurem Bleioxyd geben, die bei Erhitzung grau werden und geschmolzen werden können; so wie überhaupt, wie schon bei mehreren Gelegenheiten oben bemerkt worden ist, Blei in Verbindung

mit Metallen oder anderen Substanzen Sublimate beim Erhitzen in der Röhre bildet, wenn diese Metalle durch die Oxydation flüchtige Säuren oder Oxyde bilden; Schwefelzinn, das einen dicken weifsen Rauch von Zinnoxyd, der durch's Erhitzen nicht verflüchtigt werden kann, giebt; Molybdänsäure, die, in einer offenen Röhre erhitzt, theils als weifses pulvriges Sublimat, theils als glänzende, schwach gelbliche Krystalle sich verflüchtigt, während Schwefelmolybdän, auf gleiche Weise erhitzt, kein Sublimat, sondern nur schweflichte Säure giebt.

Sublimate von nicht weifser Farbe werden durch Oxydation in einer offenen Röhre nicht gebildet, wohl aber können gefärbte Substanzen, die auch beim Ausschlufs der Luft beim Erhitzen im Glaskölbchen sublimirt werden, leichter noch in einer offenen Glasröhre verflüchtigt werden. Die meisten Quecksilberverbindungen geben beim Erhitzen in der offenen Röhre ein Sublimat von Quecksilber; Schwefelquecksilber verflüchtigt sich theils unzersetzt, theils giebt es ebenfalls metallisches Quecksilber, von welchem letzteres, da es flüchtiger als jenes ist, sich weiter von der erhitzten Stelle absetzt. Die Chlorverbindungen des Quecksilbers sublimiren sich in der offenen Röhre unzersetzt.

Wie die Fluormetalle durch Erhitzung in einer offenen Glasröhre mit und ohne Phosphorsalz erkannt werden können, ist oben, S. 347., beschrieben worden.

III. Wenn man die Substanz im Glaskölbchen und in der offenen Röhre geprüft hat, wird ein anderer Theil derselben für sich in der Flamme des Löthrohrs erhitzt. Man beabsichtigt hierbei, sowohl die Schmelzbarkeit der Substanzen zu untersuchen, als auch die Farbenveränderungen zu beobachten, welche einige Substanzen erhalten, oder der Löthrohrflamme beim Erhitzen in derselben mittheilen, und endlich auch zu sehen, welche Veränderungen die oxydirende, und welche Veränderungen die reducirende Löthrohrflamme auf die Substanzen aus-

übt. Nach den verschiedenen Zwecken, die man bei dieser Untersuchung hat, erhitzt man die Substanz in der Löthrohrflamme entweder auf Kohle, oder zwischen der Zange mit Platinspitzen, oder auf Platindraht.

1) Um die Schmelzbarkeit der Substanzen durch die Löthrohrflamme zu untersuchen, legt man diese, wenn sie aus Metallen oder aus leicht reducirbaren Metalloxyden bestehen, oder überhaupt Bestandtheile enthalten, die in der Hitze das Platin angreifen, auf Kohle, und leitet den heifsesten Punkt der Löthrohrflamme auf sie. Besteht indessen die Substanz aus Bestandtheilen, welche in der Hitze das Platin nicht angreifen können, so nimmt man einen kleinen Splitter davon, wenn die Substanz eine feste Masse bildet, und setzt diesen in der Zange mit Platinspitzen dem heifsesten Punkte der Löthrohrflamme aus. Dies kann besonders bei kieselsäurehaltigen Substanzen, oder anderen Mineralien geschehen, die fast aus denselben Bestandtheilen, aber in sehr verschiedenem relativen Verhältnisse, bestehen, und dann sehr häufig vorzüglich durch ihre verschiedene Schmelzbarkeit in der Löthrohrflamme von einander unterschieden werden können. Besteht die zu untersuchende Substanz aus kleinen Körnern, so legt man ein Korn auf Kohle, und leitet dann die Löthrohrflamme darauf. Pulverförmige Substanzen knetet man mit Speichel zu einem Brei, und erhitzt etwas davon auf Kohle durch die Löthrohrflamme, wobei es manchmal schwer ist, die pulverförmige Substanz, wenn sie unschmelzbar oder schwerschmelzbar ist, durch den Luftstrom des Löthrohrs nicht fortzublasen.

Die meisten Metalle schmelzen in der Löthrohrflamme, und werden dann, aufser den sogenannten edlen Metallen, alle durch die äufsere Flamme oxydirt. Von den edlen Metallen schmelzen vor dem Löthrohre Gold und Silber, ohne dadurch verändert zu werden; unschmelzbar vor dem Löthrohre sind Platin, Iridium, Palladium und Rhodium, und auch Osmium, das

indessen in der äufseren Flamme sich zu Osmiumsäure oxydirt, und als solche sich verflüchtigt. Von den übrigen Metallen, deren Oxyde durch die innere Flamme, besonders mit Hülfe von Soda, reducirt werden können, sind in der Löthrohrflamme folgende unschmelzbar: Molybdän, Wolfram, Nickel, Kobalt und Eisen. Unter den nicht genannten giebt es zwar noch mehrere unschmelzbare, doch kann man diese durch das Löthrohr nicht im metallischen Zustande erhalten.

Die Schwefelmetalle schmelzen meistentheils bei der Behandlung vor dem Löthrohre auf Kohle; dies geschieht oft auch, wenn die Metalle derselben im oxydirten Zustande nicht schmelzbar sind. Viele von ihnen werden aber sehr bald dabei oxydirt, entwickeln, wie beim Erhitzen in einer offenen Röhre, einen Geruch nach schwefelichter Säure, und verwandeln sich im Oxyde.

Von den reinen Metalloxyden sind die meisten unschmelzbar. Mehrere von diesen werden indessen durch die äufsere Flamme höher oxydirt, und durch die innere Flamme in eine niedrigere Oxydationsstufe verwandelt, oder oft auch zu Metall reducirt. Die unschmelzbaren Oxyde sind: Baryterde und Strontianerde, deren Hydrate und Verbindungen mit Kohlensäure schmelzbar sind, aber beim Erhitzen auf Kohle sich in reine Erden verwandeln, und dann unschmelzbare Massen bilden; ferner Kalkerde, welche beim Erhitzen stark leuchtet, Talkerde, Thonerde, Beryllerde, Yttererde, Zirconerde, welche letztere besonders stark beim Erhitzen leuchtet, Kieselsäure, Wolframsäure, Chromoxyd, antimonichte Säure, welche indessen in der inneren Flamme zu flüchtigem Oxyd reducirt wird, Tantalsäure, Titansäure, Uranoxydul, Uranoxyd, das durch die Löthrohrflamme zu Oxydul reducirt wird, Ceroxydul, das durch Erhitzen in Oxyd verwandelt wird, Ceroxyd, Manganoxyd, das durch starkes Erhitzen einen Theil seines Sauerstoffs verliert, Zinkoxyd,

welches durch die innere Flamme reducirt und deshalb verflüchtigt wird, Cadmiumoxyd, das ebenfalls durch die innere Flamme reducirt und verflüchtigt wird, Eisenoxyd, das in der inneren Flamme einen Theil seines Sauerstoffs verliert, Nickeloxyd, Kobaltoxyd und Zinnoxyd, das in der inneren Flamme reducirt werden kann. — Folgende wenige Oxyde sind hingegen im reinen Zustande durch die Löthrohrflamme schmelzbar: Antimonoxyd, das nach dem Schmelzen sich leicht verflüchtigt, Wismuthoxyd und Bleioxyd, welche beide leicht zu Metall reducirt werden, und Kupferoxyd.

Sehr wichtig ist die Untersuchung auf die Schmelzbarkeit bei den kieselsauren Verbindungen, die in der Natur vorkommen, so wie auch bei anderen Mineralien, da gerade die, welche vorzüglich nur aus sogenannten Erden bestehen, und nicht viel von eigentlichen Metalloxyden enthalten, nur hierdurch besonders vermittelst des Löthrohrs von einander unterschieden werden. Um die Schmelzbarkeit der Mineralien zu prüfen, legt man am besten einen Splitter davon in die Zange mit Platinspitzen, und erhitzt ihn in der Löthrohrflamme. Von den am häufigsten vorkommenden Mineralien sind darin folgende ganz unschmelzbar: Quarz, Corund, Spinell, Pleonast, Gahnit, Olivin, Cerit, Zircon, Cyanit, Leucit, Talk, Gehlenit, Anthophyllit, Staurotid, Allophan, Cymophan, Gadolinit, der durch's Erhitzen eine Feuererscheinung zeigt, Rutil, Titaneisen, Tantalit, Türkis, Chondrodit, Topas. — Sehr schwer oder nur an den Kanten schmelzbar sind vorzüglich folgende: Feldspath, Albit, Petalit, Labrador, Anorthit, Tafelspath, Meerschaum, Speckstein, Serpentin, Epidot, der durch die erste Einwirkung der Hitze aufschwillt, Dichroit, Smaragd, Euklas, der durch die Hitze zuerst anschwillt, Titanit, Sodalith, Schwerstein, Schwerspath, Coelestin, Gyps, Apatit, Flufsspath. — Schmelzbar sind: die

Zeolithe, von denen die meisten bei der ersten Einwirkung der Hitze sich aufblähen, Spodumen, der sich ebenfalls aufbläht, Mejonit, der vor dem Schmelzen schäumt, Elaeolith, Nephelin, Amphibol, von denen die meisten während des Schmelzens kochen, die Pyroxene, von denen die, welche viel Talkerde enthalten, schwerer schmelzen, Idocras, der unter Aufblähung schmilzt, Granat, Orthit, der unter Kochen schmilzt, Wolfram, Boracit, Datholith, Botryolith, Turmalin und Axinit, welche unter Aufblähung schmelzen, Amblygonit, Lasurstein, Hauyn, Nosian, Eudialyt, Pyrosmalith.

Von den im Wasser auflöslichen Salzen und salzartigen Verbindungen schmelzen zwar die meisten, wenn man sie auf Kohle der Löthrohrflamme aussetzt, doch werden sie dabei oft von der Kohle zersetzt, und hinterlassen die Base, wenn diese im reinen Zustande unschmelzbar ist, auf der Kohle. Die alkalischen Salze ziehen sich nach dem Schmelzen entweder in die Kohle, oder bilden Perlen.

Von den unlöslichen Salzen schmelzen mehrere zu Perlen, die beim Erkalten krystallisiren. Am auffallendsten geschieht dies beim phosphorsauren Bleioxyd, wodurch dasselbe leicht erkannt werden kann (S. 220.).

2) Die Farbenveränderungen, welche die Substanzen durch die Einwirkung der Hitze erleiden, entstehen meistentheils dadurch, dafs sie zersetzt werden, und dann Körper von einer anderen Farbe bilden. Einige Substanzen erhalten indessen, ohne in ihrer Zusammensetzung verändert zu werden, in der Hitze eine andere Farbe, als sie in der gewöhnlichen Temperatur besitzen; allmählig verlieren sie dann beim Erkalten die erhaltene Farbe, und nach dem völligen Erkalten sehen sie wieder so aus, wie vor der Erhitzung. Dies giebt ein sicheres Erkennungsmittel für gewisse Substanzen ab. Zu diesen gehören besonders folgende: Zinkoxyd und

Titansäure, welche bei der gewöhnlichen Temperatur eine weifse, bei erhöhter Temperatur eine citronengelbe Farbe haben, was bei sehr vielen Substanzen von weifser Farbe, nur nicht in dem Grade, wie bei diesen beiden, der Fall ist; Mennige, Quecksilberoxyd, chromsaures Bleioxyd und einige andere chromsaure Salze, die bei gewöhnlicher Temperatur roth oder gelb sind, bei einer erhöhten, welche indessen noch nicht so grofs ist, dafs sie dadurch zersetzt werden könnten, eine schwarze Farbe haben. Bei vielen Substanzen wird die Farbe, die sie in gewöhnlicher Temperatur haben, durch's Erhitzen dunkler, wie beim Bleioxyd und Wismuthoxyd.

3) Durch die Farbenveränderungen, welche gewisse Substanzen der Löthrohrflamme mittheilen, kann oft die Gegenwart mancher Körper entdeckt werden. Es ist schon oben, S. 7., S. 10., S. 15., so wie auch S. 507., gezeigt worden, wie gut sich die Gegenwart von Alkalien in Salzen dadurch finden läfst. Eine Färbung der Löthrohrflamme wird ferner bemerkt, wenn dieselbe auf Substanzen geleitet wird, welche Strontianerde (S. 29.) und Kalkerde (S. 34.) enthalten, so wie, wenn phosphorsaure Verbindungen mit Schwefelsäure befeuchtet (S. 227.), und borsaure Verbindungen auf die Weise, wie es S. 237. gezeigt wurde, der Löthrohrflamme ausgesetzt werden. Es entstehen auch noch Färbungen der Löthrohrflamme, wenn man gewisse Substanzen mit Reagentien durch sie erhitzt.

4) Die Zersetzungen, welche einige Substanzen durch die äufsere, so wie durch die innere Flamme erleiden, bestehen vorzüglich darin, dafs sie in der äufseren Flamme oxydirt, und die oxydirten Körper in der inneren Flamme wieder reducirt werden. Die Veränderungen, welche durch die äufsere Flamme hervorgebracht werden, gleichen in den meisten Fällen denen, welche die Körper beim Erhitzen in der offenen Glasröhre erleiden. Man oxydirt indessen häufig

Substanzen in der äufseren Flamme auf Kohle, um sie nach dieser Zersetzung besser mit Reagentien behandeln zu können. So werden z. B. Schwefelmetalle und Arsenikmetalle in der äufseren Flamme auf Kohle geröstet, um den Schwefel und das Arsenik als schweflichte und arsenichte Säure von den gebildeten Oxyden zu trennen, was bei den Schwefelmetallen vollständiger gelingt, als bei den Arsenikmetallen. — Die Reduction, welche Substanzen in der inneren Flamme erleiden, geschieht in fast allen Fällen leichter und besser, wenn die Substanz mit Soda gemengt, und dann durch die Löthrohrflamme auf Kohle erhitzt wird. Das Verhalten der verschiedenen Substanzen bei diesem Verfahren wird weiter unten angeführt werden.

IV. Wenn man die Substanzen im Glaskölbchen und in der offenen Röhre, so wie für sich, der Einwirkung der Hitze ausgesetzt hat, behandelt man sie mit Reagentien. Dies geschieht in den meisten Fällen auf Kohle, und auch wohl auf Platindraht; in sehr wenigen Fällen gebraucht man dazu ein Platinblech. Die drei vorzüglichsten Reagentien, mit denen die zu untersuchenden Substanzen behandelt werden, sind Soda (entwässertes kohlensaures Natron), Phosphorsalz (phosphorsaures Ammoniak-Natron) und Borax. In wenigen Fällen werden aufser diesen noch andere Reagentien angewandt.

1) Behandlung der Substanzen mit Soda. Einige Substanzen geben, wenn sie auf Kohle mit Soda geschmolzen werden, eine Perle, und für diese Substanzen ist dies ein sehr charakteristisches Kennzeichen. Andere Substanzen lassen sich mit Soda in der äufseren Flamme nur auf Platindraht zusammenschmelzen, und zwar ist dies besonders bei denen der Fall, welche gegen Natron sich wie eine Säure verhalten. Viele Oxyde werden durch Behandlung mit Soda in der inneren Flamme auf Kohle weit leichter reducirt, als dies durch Erhitzen in der inneren Flamme allein geschieht, und diese Oxyde

lassen sich dann leicht erkennen, wenn sie auf diese Weise in Metalle verwandelt werden. Auf mehrere Stoffe hat endlich Soda gar keine Wirkung, indem diese weder von derselben auf Kohle reducirt werden, noch mit derselben auf Platindraht zusammenschmelzen; es sind dies besonders die Erden und einige wenige der sogenannten eigentlichen Metalloxyde.

a) Substanzen, welche mit Soda auf Kohle zu einer Perle geschmolzen werden können, giebt es nur sehr wenige. Eine klare farbenlose Perle wird nur durch Soda mit Kieselsäure gebildet, für welche dies ein sehr charakteristisches Kennzeichen ist, wie dies schon oben, S. 244., bemerkt worden ist. Auch kieselsaure Verbindungen schmelzen oft noch mit Soda zu einer Kugel, die aber selten klar ist; je mehr Kieselsäure und je weniger Basen eine Verbindung enthält, und je weniger Soda hinzugesetzt wird, desto leichter schmilzt sie. — Aufser Kieselsäure ist es besonders noch die Titansäure, welche auf Kohle mit Soda zusammengeschmolzen werden kann; das Glas ist aber undurchsichtig und weifsgrau (S. 253.). — Die übrigen Substanzen werden entweder von der Soda gar nicht angegriffen, und bleiben dann auf der Kohle zurück, während die Soda sich in die Kohle zieht, oder sie gehen mit der Soda gemeinschaftlich in die Kohle und werden reducirt.

b) Substanzen, welche auf Platindraht mit Soda in der äufseren Löthrohrflamme zusammengeschmolzen werden können, sind: Kieselsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, antimonichte Säure, Chromoxyd, Telluroxyd, Titansäure, so wie die Oxyde des Mangans. Letztere lösen sich zwar nur in geringer Menge in Soda auf, doch erhält diese schon durch die kleinsten Quantitäten derselben eine grüne Farbe, wodurch das Mangan leicht erkannt werden kann (S. 61.); die Färbung ist jedoch besser auf Platinblech als auf Platindraht zu sehen. Ferner

ner gehören hierher: Kobaltoxyd, das indessen auch nur in geringer Menge aufgelöst wird, Bleioxyd und Kupferoxyd.

c) Substanzen, welche durch Soda in der innern Löthrohrflamme auf Kohle reducirt werden. Einige dieser Oxyde reduciren sich dabei zu Metall, das durch längeres Erhitzen mit der innern Flamme zum Theil oder ganz verflüchtigt werden kann, während des Verflüchtigens sich wieder oxydirt, und als Oxyd einen Beschlag auf der Kohle bildet, in gröfserer oder geringerer Entfernung von der Stelle, wo die mit Soda gemengte Substanz erhitzt wurde. Andere reducirbare Oxyde, deren Metalle nicht flüchtig sind, werden reducirt, ohne dafs sich ein solcher Beschlag bildet; das reducirte Metall kann dann durch Pulverisirung des Theils der Kohle, wo die Reduction geschah, und Abschlämmung der Kohle erhalten, und dann leicht erkannt werden. Oft können, wie schon oben bemerkt wurde, einige Oxyde durch die blofse innere Flamme des Löthrohrs auf Kohle zu Metall reducirt werden, aber immer geschieht auch in diesem Falle die Reduction leichter und sicherer, wenn Soda zugleich mit angewandt wird; die meisten reducirbaren Oxyde werden aber nur mit Hülfe von Soda reducirt. Nach der Mengung mit Soda können übrigens auch fast alle Verbindungen der reducirbaren Oxyde durch die Löthrohrflamme reducirt werden, was durch die innere Flamme allein nur selten geschieht, selbst wenn das Oxyd der Verbindung im reinen Zustande sich durch die innere Löthrohrflamme leicht reduciren läfst. Auch die Verbindungen der Metalle der reducirbaren Oxyde mit Schwefel, Selen, Chlor, Brom und Jod werden mit Hülfe der Soda auf Kohle zu Metallen reducirt, was ohne Soda durch die Löthrohrflamme allein nicht geschieht; es ist indessen gut, in manchen Fällen die Schwefel- und Selenmetalle in der äufsern Flamme auf Kohle zu rösten, ehe man sie vermittelst Soda reducirt. Besonders gut

aber müssen die Arsenikmetalle geröstet werden, wenn die Metalle vom Arsenik getrennt, oxydirt, und dann durch Soda reducirt werden sollen.

Oxyde, oder Verbindungen derselben, welche vermittelst Soda auf Kohle durch die innere Löthrohrflamme reducirt werden können, deren Metalle aber flüchtig sind, und deshalb einen Beschlag auf die Kohle absetzen. Hierzu gehören folgende: Die Oxyde des Antimons; das reducirte Metall ist spröde, raucht stark bei längerem Erhitzen, und giebt einen weifsen Beschlag; Telluroxyd, das einen weifsen Beschlag giebt und die Löthrohrflamme blau färbt; Zinkoxyd, welches, ohne dafs sichtbares metallisches Zink sich bildet, einen weifsen Beschlag giebt, der, so lange er heifs ist, eine gelbliche Farbe hat, beim Erkalten aber weifs wird; wenn die Spitze der äufseren Löthrohrflamme auf den Beschlag gerichtet wird, bleibt er unverändert, wenn aber die innere Flamme auf ihn gerichtet wird, so verschwindet er; Cadmiumoxyd, welches, ohne sichtbares Metall zu geben, einen braunrothen Beschlag giebt, dessen Farbe erst beim Erkalten richtig erkannt werden kann; Wismuthoxyd, welches sich leicht zu metallischen Körnern reduciren läfst, die unter dem Hammer zerspringen und spröde sind; bei fortgesetztem Blasen bildet sich ein dunkelgelber Beschlag auf der Kohle; Bleioxyd, das sich ebenfalls leicht zu metallischen Körnern reduciren läfst, und bei längerem Blasen einen gelben Beschlag, der Aehnlichkeit mit dem des Wismuths hat, auf der Kohle bildet; man kann indessen das reducirte Blei vom Wismuth dadurch unterscheiden, dafs die reducirten Körner sich durch den Hammer ausplatten lassen und nicht spröde sind.

Oxyde und Verbindungen von Oxyden, welche vermittelst Soda auf Kohle durch die innere Löthrohrflamme reducirt werden, deren Metalle aber nicht flüchtig sind, und deshalb

keinen Beschlag auf die Kohle absetzen. Zu diesen gehören folgende: Molybdänsäure, Wolframsäure, die Oxyde des Eisens, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Zinnoxyd, Kupferoxyd, ferner Silberoxyd und die Oxyde der sogenannten edlen Metalle überhaupt, welche indessen schon durch die bloſse Hitze reducirt werden.

Wenn mehrere reducirbare Oxyde in einer zu untersuchenden Substanz enthalten sind, so erhält man oft Legirungen; in einigen Fällen erhält man indessen auch die reducirten Metalle einzeln. Dies letztere ist besonders der Fall, wenn in einer Substanz Kupferoxyd und Eisenoxyd enthalten sind.

Durch Behandlung vermittelst Soda auf Kohle kann noch auf eine sehr unzweideutige Art Arsenik, selbst auch die kleinste Spur davon, in arsenichtsauren und in arseniksauren Salzen entdeckt werden, indem diese zu Arsenik reducirt werden, wovon die kleinsten Mengen durch den Geruch erkannt werden (Seite 291. und S. 298.). Ferner kann dadurch der Schwefel in Schwefelmetallen und in schwefelsauren Salzen, so wie das Selen in Selenmetallen, in selensauren und selenichtsauren Salzen entdeckt werden, und zwar nicht nur durch Soda allein, sondern auch vermittelst eines Glases aus Soda und Kieselsäure (S. 382., 181., 386. und 195.).

d) Substanzen, welche durch Soda weder auf Platindraht, noch auf Kohle angegriffen werden. Es sind dies vorzüglich folgende: die Oxyde des Urans, des Ceriums, die Tantalsäure, Zirconerde, Thorerde, Yttererde, Beryllerde, Thonerde, Talkerde, Kalkerde, Strontianerde, Baryterde, so wie die Alkalien, welche letztere sich beim Erhitzen in die Kohle einziehen. Die Salze der Alkalien kann man von denen der Erden durch Soda unterscheiden, wenn man sie damit auf Kohle schmilzt; die

Erden der Erdsalze bleiben auf der Kohle zurück, während die Alkalien von der Kohle eingezogen werden.

2) Behandlung der Substanzen mit Phosphorsalz. Das Phosphorsalz verwandelt sich durch Schmelzen vermittelst der Löthrohrflamme in zweifach phosphorsaures Natron, das vermittelst der überschüssigen Säure fast alle Substanzen auflöst. Es ist fast nur die Kieselsäure, welche beim Schmelzen in Phosphorsalz unlöslich ist, oder nur in sehr geringer Menge von demselben aufgelöst wird, wodurch, wie es schon S. 243. angeführt wurde, die Kieselsäure in ihren Verbindungen sehr gut erkannt werden kann. Man behandelt die Substanzen mit Phosphorsalz gewöhnlich auf Kohle, seltener auf Platindraht, und läfst dann sowohl die äufsere, als auch die innere Flamme darauf wirken. In vielen Fällen werden durch beide Flammen verschiedene Erscheinungen hervorgebracht, besonders wenn Metalloxyde der Löthrohrflamme unterworfen werden, die leicht höher oder niedriger oxydirt werden können. Die äufsere Flamme des Löthrohrs oxydirt die Substanzen, und verwandelt niedrigere Oxydationsstufen in höhere; die innere Flamme hingegen verwandelt die höhern Oxydationsstufen in niedrigere, oder reducirt sie zu Metall. Wenn man die Substanzen mit Phosphorsalz in der innern Flamme behandelt und mit Blasen aufgehört hat, mufs die Perle sehr schnell erkaltet werden. Dies geschieht am besten dadurch, dafs man vermittelst des Löthrohrs einen kalten Luftstrom auf sie bläst. Bei allmähligem Erkalten findet oft eine geringe Oxydation wieder statt. — Die Reactionen, welche durch Reduction bewirkt werden, können sehr oft leichter als durch langes Blasen mit der innern Löthrohrflamme dadurch hervorgebracht werden, dafs man zu der noch heifsen geschmolzenen Perle ein sehr kleines Stück metallischen Zinns setzt, und dann die Perle auf einen kurzen Augenblick noch einmal erhitzt. — Die Oxyde, welche

nur schwer reducirt und nicht in eine andere Oxydationsstufe verwandelt werden können, zeigen in beiden Flammen gewöhnlich dieselben Erscheinungen.

Die meisten Oxyde geben mit Phosphorsalz farbenlose Perlen, wenn sie in demselben aufgelöst werden; wenn aber eine grofse Menge davon angewandt worden ist, so wird dadurch die Perle nach dem Erkalten sehr oft emailweifs. Viele Metalloxyde geben aber auch, wenn sie mit Phosphorsalz zusammengeschmolzen werden, eine gefärbte Perle, und für diese besonders ist das Phosphorsalz ein vortreffliches Reagens. Die Farbe dieser Perlen ist sehr häufig verschieden, wenn sie in der äufsern oder der innern Flamme behandelt worden sind. Wenn viel von einer solchen Substanz vom Phosphorsalz aufgelöst worden ist, so ist die Farbe der Perle oft so dunkel, dafs sie nicht gut erkannt werden kann; sie mufs dann, wenn sie noch heifs und flüssig ist, durch die Schenkel einer Zange platt gedrückt werden, ehe sie erstarrt.

Es ist sehr schwer, die Farbe einer durch ein Metalloxyd gefärbten Perle richtig zu benennen. Sie hängt auch oft von der gröfseren oder geringeren Menge der Substanz ab, die in derselben aufgelöst worden ist, und sehr oft auch davon, ob die Perle noch warm, oder schon ganz erkaltet ist.

a) Farben der Phosphorsalzperlen, die in der äufsern Löthrohrflamme behandelt worden sind.

Farbenlose Gläser entstehen durch: Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Talkerde, Beryllerde, Yttererde, Thorerde, Zirconerde, die jedoch alle, wenn zu viel von ihnen hinzugesetzt worden ist, dem Glase nach dem Erkalten eine milchweifse Farbe geben; ferner durch Thonerde, Molybdänsäure, welche indessen eine Perle giebt, die sich oft in's Grünliche zieht, und nur auf Platindraht und nach

dem Erkalten, und dann auch oft nicht vollkommen farbenlos erhalten werden kann; durch Wolframsäure und antimonichte Säure, welche beide jedoch ein mehr in's Gelbe sich ziehendes Glas geben; so wie durch Telluroxyd, Tantalsäure, Titansäure, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, von denen die drei letzten, wenn sie in gröfserer Menge hinzugesetzt werden, Perlen geben, die nach der Abkühlung milchweifs sind, und durch Zinnoxyd.

Grüne Gläser geben: Chromoxyd, Uranoxyd und Kupferoxyd.

Gelbe Gläser geben: Silberoxyd und Wismuthoxyd, welches letztere ein Glas giebt, das bei der Abkühlung beinahe farblos ist; ferner Vanadinoxyd.

Rothe Gläser geben: Ceroxyd, Eisenoxyd und Nickeloxyd, deren Farbe aber beim Erkalten sehr abnimmt.

Blaue Gläser giebt: Kobaltoxyd.

Violette Gläser giebt: Manganoxyd.

b) Farben der Phosphorsalzperlen, die in der innern Löthrohrflamme behandelt worden sind.

Farbenlose Gläser geben: Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Talkerde, Beryllerde, Yttererde, Thorerde, Zirconerde, Thonerde, Tantalsäure, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Zinnoxyd, alle wie in der äufsern Flamme; ferner Ceroxyd und Manganoxyd.

Grüne Gläser geben: Molybdänsäure, Chromoxyd, Vanadinoxyd, Uranoxyd und Eisenoxyd.

Rothe Gläser geben: Eisenhaltige Wolframsäure, eisenhaltige antimonichte Säure, eisenhaltige Titansäure und Nickeloxyd, welches letztere ein Glas giebt, dessen Farbe beim Erkalten schwächer wird.

Braune oder braunrothe Gläser giebt: Kupferoxyd.

Blaue Gläser geben: Wolframsäure und Kobaltoxyd.

Violette Gläser giebt: Titansäure.

Graue Gläser geben: Telluroxyd, Wismuthoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd, alle wegen reducirten Metalles.

3) Behandlung der Substanzen mit Borax. Beim Schmelzen mit Borax werden fast alle Substanzen aufgelöst, doch sind einige darin leichter auflöslich als andere. Man behandelt die Substanzen mit Borax am besten auf Platindraht, vorzüglich wenn man die Farben der Gläser gehörig beurtheilen will; auf Kohle kann man wenigstens nicht in so kurzer Zeit eine deutliche Perle wie mit Phosphorsalz hervorbringen, weil auf Kohle der Borax sich zuerst ausbreitet, und nur nach längerem Schmelzen mit der zu untersuchenden Substanz eine Kugel bildet. Die Metalloxyde lösen sich zwar meistentheils mit denselben Farben in Borax, wie im Phosphorsalz auf, doch finden hierbei mehrere Ausnahmen statt, wodurch gerade gewisse Substanzen erkannt werden. Bei der Behandlung der Körper durch Borax entstehen dieselben Verschiedenheiten durch die äufsere und durch die innere Löthrohrflamme, wie bei der Behandlung mit Phosphorsalz. Die Auflösungen einiger Substanzen in Borax haben die Eigenschaft, klare Gläser, auch nach dem Abkühlen, zu geben, selbst wenn die Substanzen in gröfserer Menge darin aufgelöst sind; aber durch Flattern mit der äufseren Löthrohrflamme werden sie undurchsichtig und emailartig, Dies ist für einige Substanzen charakteristisch. Bei der Auflösung der Substanzen in Phosphorsalz findet dies weit seltener statt. Die meisten Oxyde bilden mit dem Borax wie mit dem Phosphorsalz farbenlose Perlen.

a) Farben der Boraxperlen, die in der äufsern Löthrohrflamme behandelt worden sind.

Farbenlose Gläser geben: Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Talkerde, Beryllerde, Yt-

tererde, Zirconerde, Tantalsäure, Titansäure, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Silberoxyd, deren Auflösungen in Borax sämmtlich, wenn dieser viel davon enthält, durch's Flattern unklar werden, Thonerde, Thorerde, Kieselsäure, Telluroxyd, Wismuthoxyd, antimonichte Säure, Wolframsäure, Molybdänsäure, Zinnoxyd.

Grüne Gläser geben: Chromoxyd und Kupferoxyd.

Gelbe Gläser geben: Vanadinoxyd, Uranoxyd und Bleioxyd, dessen Glas bei der Abkühlung beinahe farblos ist.

Rothe Gläser geben: Ceroxyd, dessen Glas unklar geflattert werden kann, Eisenoxyd und Nickeloxyd, deren Gläser alle durch's Erkalten heller und oft sogar farblos werden können.

Blaue Gläser giebt: Kobaltoxyd.

Violette Gläser giebt: Manganoxyd.

b) Farben der Boraxperlen, die in der innern Löthrohrflamme behandelt worden sind.

Farbenlose Gläser geben: Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Talkerde, Beryllerde, Yttererde, Zirconerde, Tantalsäure, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, so wie Thonerde, Thorerde, Kieselsäure, Zinnoxyd, alle wie in der äufsern Flamme; ferner Ceroxyd, Manganoxyd.

Grüne Gläser geben: Chromoxyd, Vanadinoxyd, Uranoxyd und Eisenoxyd.

Gelbe Gläser giebt: Wolframsäure.

Braune oder braunrothe Gläser geben: Molybdänsäure und Kupferoxyd.

Blaue Gläser giebt: Kobaltoxyd.

Violette Gläser giebt: Titansäure, deren Glas unklar geflattert werden kann.

Graue Gläser geben: Antimonichte Säure, Telluroxyd, Nickeloxyd, Wismuthoxyd und Silberoxyd, alle wegen reducirten Metalles.

Aus dieser Uebersicht ergiebt sich, dafs die Oxyde, die mit dem Phosphorsalz und mit dem Borax gefärbte Perlen bilden, nicht mit einander verwechselt werden können, denn es giebt nicht zwei von ihnen, die mit beiden Reagentien und in der äufsern und innern Löthrohrflamme dieselben Farben geben. Auch wenn zwei oder selbst mehrere dieser Oxyde in einer zu untersuchenden Substanz vorkommen, so kann die Gegenwart derselben in den meisten Fällen erkannt werden, wenn man die Substanz vermittelst der beiden Reagentien, Phosphorsalz und Borax, den erwähnten vier Versuchen unterwirft.

4) Nur in wenigen Fällen benutzt man, aufser den erwähnten Reagentien, noch einige andere, aber nur zur Auffindung gewisser Substanzen. Diese sind: Borsäure und Eisendraht, um Phosphorsäure in Substanzen zu finden (S. 227.); salpetersaure Kobaltoxydauflösung zur Auffindung der Talkerde (S. 39.), der Thonerde (S. 43.), und auch des Zinkoxyds (S. 67.); Nickeloxyd, um Kali aufzufinden (S. 6.); Kupferoxyd, um Chlor-, Brom- und Jodverbindungen zu entdecken (S. 333., 336. und 341.), und endlich auch noch gepulverter Flufsspath, welcher sehr gut dazu dient, um schwefelsaure Baryterde, schwefelsaure Strontianerde und schwefelsaure Kalkerde von anderen Substanzen unterscheiden zu können. Er schmilzt nämlich nur mit diesen Substanzen zu einer farblosen Perle, die beim Erkalten milchweifs wird (S. 25., 30. und 34.). Es kann daher umgekehrt auch Gyps sehr gut zur Entdeckung des Flufsspaths angewandt werden.

Zusätze und Verbesserungen.

Zu Seite 15.

In einer Auflösung eines Lithionsalzes kann durch Ueberchlorsäure ein Niederschlag entstehen, wenn sie sehr concentrirt ist; er verschwindet aber bei Verdünnung mit Wasser.

Zu Seite 46.

Ein charakteristisches Kennzeichen für ein Beryllerdesalz ist, nach Berzelius, dafs, wenn eine warme Auflösung davon mit einer ebenfalls warmen Auflösung von Fluorkalium vermischt wird, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt, und dies Gemisch dann erkalten gelassen wird, dabei ein schwerlösliches Doppelsalz in kleinen schuppigen Krystallen anschiefst.

Zu Seite 76.

Die Auflösungen der neutralen Salze des Eisenoxyds haben eine tief rothe Farbe. Wird zu ihnen etwas von einer freien Säure gesetzt, so wird die Farbe der Auflösung hellgelb. Fügt man zu einer Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes sehr wenig von der Auflösung eines Alkali's hinzu, so entsteht zwar dadurch eine Fällung von Eisenoxyd, welche indessen durch Umrühren verschwindet, wenn die Menge des hinzugesetzten Alkali's nicht zu grofs war, weil die basischen Eisenoxydsalze, welche nicht einen zu grofsen Ueberschufs von Eisenoxyd enthalten, im Wasser auflöslich sind.

Wird die Auflösung eines neutralen oder basischen Eisenoxydsalzes gekocht, so wird der gröfste Theil des Eisenoxyds daraus durch's Kochen gefällt.

Zu Seite 216.

Die Auflösung der Jodsäure röthet, nach Connel, Lackmuspapier und Lackmustinctur bleibend; andere Pflanzenfarben werden zwar auch durch dieselbe geröthet, aber nicht bleibend, denn sie werden später gebleicht.

Zu Seite 232.

Wird zu den Auflösungen der unterphosphorichtsauren Salze etwas von einer Auflösung von Kali oder Natron gesetzt, und das Ganze gekocht, so findet eine Entwickelung von Wasserstoffgas statt, und das unterphosphorichtsaure Salz wird in ein phosphorsaures verwandelt. Auch wenn Baryterde, Strontianerde oder Kalkerde zu der Auflösung eines unterphosphorichtsauren Salzes gesetzt wird, so verwandelt sich letzteres unter Wasserstoffgasentwickelung in ein phosphorsaures Salz, doch minder rasch, als durch Alkali.

Die Auflösungen der phosphorichtsauren Salze werden durch starke Basen beim Kochen nicht zersetzt.

Zu Seite 252.

Eine Auflösung von reiner Titansäure wird nur dann nicht durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kali gefällt, wenn sie zu viel freie Säure enthält.

Zu Seite 321.

Der Niederschlag, welcher in einer Auflösung der Traubensäure vermittelst einer Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde entsteht, erfolgt, wenn die Auflösungen concentrirt sind, schon innerhalb einer Stunde.

Zu Seite 503.

Bei der Fällung des Nickeloxyds vermittelst Schwefelwasserstoff - Ammoniak bei qualitativen Untersuchungen mufs bemerkt werden, dafs das gefällte Schwefelnickel nicht vollständig unlöslich im Ueberschufs des Fällungsmittels ist, und dafs die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit schwarz gefärbt bleibt (Seite 73.). Es ist dies auch noch S. 517. und S. 536. zu berücksichtigen.

Register.

Aluminium. Eigenschaften des Aluminiums 437.

Verhalten der Thonerde in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 40. — Verhalten derselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 42. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 43. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 43. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 43. — Auffindung derselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 481. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 489. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 503. u. 537. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 517. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 553. — Auffindung derselben in Mineralwassern 589.

Antimon. Eigenschaften des Antimons 413.

Verhalten des Antimonoxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 160. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 161. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 161. 609. 615. 620. u. 626. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 162. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 162. — Auffindung desselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 480. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 487. — Auffindung desselben in zusammmengesetzten auflöslichen Verbindungen 500. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 516.

Verhalten der antimonichten Säure gegen Reagentien 257. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 259. u. 626. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 259. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen ent-

halten 259. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 532.

Verhalten der Antimonsäure gegen Reagentien 254. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 257. u. 626. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 257. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 257. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 532.

Arsenik. Eigenschaften des Arseniks 411.

Verhalten der arsenichten Säure und deren Verbindungen gegen Reagentien 292. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 298. 609. 614. u. 627. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 301. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten; Untersuchung der durch arsenichte Säure vergifteten Stoffe 302. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 532. u. 535.

Verhalten der Arseniksäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 286. — Verhalten derselben vor dem Löthrohr 291. 609. u. 627. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 292. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 292. — Auffindung derselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 484. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 487. 491. u. 495. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 498. u. 512. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 516. 521. 529. u. 535.

Verhalten des Arsenikwasserstoffs gegen Reagentien 596. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 599.

Baryum. Eigenschaften des Baryums 439.

Verhalten der Baryterde in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 22. — Verhalten derselben in unauflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 24. — Verhalten derselben vor dem Löthrohr 25. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 25. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 25. — Auffindung derselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 481. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 489. 490. u. 495. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 505. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 517. 518. und 527. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 562.

Beryllium. Eigenschaften des Berylliums 437.

Verhalten der Beryllerde in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 44. — Verhalten derselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 46. — Verhalten derselben vor dem Löthrohr 46. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 46. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 46. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 537. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 563.

Blei. Eigenschaften des Bleies 428.

Verhalten des Bleioxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 84. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 87. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 87. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 87. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten; Untersuchung der durch Bleioxyd vergifteten Stoffe 87. — Auffindung desselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 479. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 487. u. 495. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 501. u. 502. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 517. u. 527. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 568.

Verhalten des rothen Bleisuperoxyds gegen Reagentien 88. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 549.

Verhalten des braunen Bleisuperoxyds gegen Ragentien 89. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 549.

Bor. Eigenschaften des Bors 409.

Verhalten der Borsäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 234. — Verhalten der Verbindungen derselben vor dem Löthrohr 237. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 237. — Auffindung derselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 484. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 492. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 511. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 521. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 574. — Auffindung derselben in Mineralwässern 591.

Verhalten des Fluorbors gegen Reagentien 353. — Verhalten der Fluorborwasserstoffsäure gegen Reagentien 353. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Gasarten 603. — Verhalten der Borfluormetalle gegen Reagentien 353. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 543. u. 547.

Brom. Eigenschaften des Broms 405.

Verhalten der Bromsäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 214. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 215. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 542. 545. u. 546.

Verhalten des Bromwasserstoffs gegen Reagentien 333. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 336. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 603.

Verhalten der Brommetalle gegen Reagentien 334. — Verhalten derselben vor dem Löthrohr 336. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 336. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 543. u. 546. — Auffindung derselben in Mineralwässern 586.

Cadmium. Eigenschaften des Cadmiums 428.

Verhalten des Cadmiumoxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 81. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 83. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 83. u. 626. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 83. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 83. — Auffindung desselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 479. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 487. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 502. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 517. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 568.

Calcium. Eigenschaften des Calciums 438.

Verhalten der Kalkerde in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 30. — Verhalten derselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 33. — Verhalten derselben vor dem Löthrohr 34. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Erkennung derselben 34. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 34. — Auffindung derselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 481. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 489. 490. u. 495. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 505. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 518 u. 527. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 561. — Auffindung derselben in Mineralwässern 586.

Cerium. Eigenschaften des Ceriums 435.

Verhalten des Ceroxyduls in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 51. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen ge-

gegen Reagentien 53. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 53. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 53. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 53. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 537. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 565.

Verhalten des Ceroxyds gegen Reagentien 54. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 531. u. 549.

Chlor. Eigenschaften des Chlors 404. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 602.

Verhalten der chlorichten Säure und deren Verbindungen gegen Reagentien 211. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 213.

Verhalten der Chlorsäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 207. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 211. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 542. u. 545.

Verhalten der Ueberchlorsäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 205. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 207.

Verhalten des Chlorwasserstoffs gegen Reagentien 328. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 333. — Die Auflösung verhält sich wie die der auflöslichen Chlormetalle 330. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 604.

Verhalten der Chlormetalle gegen Reagentien 324. — Verhalten derselben vor dem Löthrohr 336. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 336. — Auffindung derselben in einfachen löslichen Verbindungen 484. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 492. u. 495. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 514. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 521. 526. u. 527. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 579. — Auffindung derselben in Mineralwässern 584.

Chrom. Eigenschaften des Chroms 411.

Verhalten des Chromoxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 171. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 173. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 173. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdekkung desselben 174. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 174. — Auffindung desselben in zu-

sammengesetzten Verbindungen 538. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 571.

Verhalten der Chromsäure in Auflösungen gegen Reagentien 274. — Verhalten derselben vor dem Löthrohr 277. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 277. — Verhalten derselben zu organischen Substanzen 277. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 531. u. 541.

Eisen.

Eigenschaften des Eisens 432.

Verhalten des Eisenoxyduls in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 75. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 77. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 77. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 78. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 78. — Auffindung desselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 489. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 488. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 503. u. 536. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 517. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 553. — Auffindung desselben in Mineralwässern 587.

Verhalten des Eisenoxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 78. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 80. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 80. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 80. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 80. — Auffindung desselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 479. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 487. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 498. 503. u. 536. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 517. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 553.

Fluor.

Verhalten des Fluorwasserstoffs gegen Reagentien 342. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 355.

Verhalten der Fluormetalle gegen Reagentien 343. — Verhalten derselben vor dem Löthrohr 347. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 355. — Auffindung derselben in einfachen löslichen Verbindungen 483. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 492. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 512. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 521.

— Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 577. — Auffindung derselben in Mineralwässern 589.

Verhalten des Fluorbors gegen Reagentien 353. — Verhalten der Fluorborwasserstoffsäure gegen Reagentien 353. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Gasarten 603. — Verhalten der Borfluormetalle gegen Reagentien 353. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 543. u. 547.

Verhalten des Fluorkiesels gegen Reagentien 349. — Verhalten der Fluorkieselwasserstoffsäure gegen Reagentien 349. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Gasarten 603. — Verhalten der Fluorkieselmetalle gegen Reagentien 350. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 543. u. 547.

Gold. Eigenschaften des Goldes 416.

Verhalten des Goldoxyduls und des Goldchlorürs gegen Reagentien 151.

Verhalten des Goldoxyds und Goldchlorids in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 151. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 153. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 153. — Auffindung desselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 479. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 487. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 499. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 516.

Iridium. Eigenschaften des Iridiums 419.

Verhalten des Iridiumoxyduls gegen Reagentien 141.

Verhalten des Iridiumsesquioxyduls gegen Reagentien 141.

Verhalten des Iridiumoxyds und des Iridiumchlorids gegen Reagentien 142. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 146. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 533. u. 534.

Verhalten des Iridiumsesquioxyds gegen Reagentien 146.

Jod. Eigenschaften des Jods 406.

Verhalten der Jodsäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 216. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 217. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 548.

Verhalten des Jodwasserstoffs gegen Reagentien 337. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 341. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 603.

Verhalten der Jodmetalle gegen Reagentien 337. — Verhalten derselben vor dem Löthrohr 341. u. 612. — Anführung der vor-

züglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 341. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 543. u. 546. — Auffindung derselben in Mineralwässern 584.

Kalium. Eigenschaften des Kaliums 440.

Verhalten des Kali's in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 4. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 9. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 6. 8. u. 627. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 9. — Verhalten desselben gegen Reagentien in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 9. — Auffindung desselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 482. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 491. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 506. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 519. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 554. 558. u. 561. — Auffindung desselben in Mineralwässern 590.

Kiesel. Eigenschaften des Kiesels 409.

Verhalten der Kieselsäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 237. — Verhalten derselben vor dem Löthrohr 243. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 244. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 531. u. 549. — Untersuchung der kieselsäurehaltigen Verbindungen 550. — Auffindung der Kieselsäure in Mineralwässern 591.

Verhalten des Fluorkiesels gegen Reagentien 349. — Verhalten der Fluorkieselwasserstoffsäure gegen Reagentien 349. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Gasarten 603. — Verhalten der Fluorkieselmetalle gegen Reagentien 350. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 543. u. 547.

Kobalt. Eigenschaften des Kobalts 430.

Verhalten des Kobaltoxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 68. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 70. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 71. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 71. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 71. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 480. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 488. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 503. u. 504. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 517.

Verhalten des Kobaltsuperoxyds gegen Reagentien 71. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 549.

Kohle. Eigenschaften der Kohle 407.

Verhalten des Kohlenoxyds gegen Reagentien 596. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 600.

Verhalten der Oxalsäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 319. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 324. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 543. u. 546.

Verhalten der Kohlensäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 315. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 319. — Auffindung derselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 483. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 491. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 510. u. 545. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 520. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 577. — Auffindung derselben in Mineralwässern 583. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Gasarten 602.

Verhalten der Kohlenwasserstoffgase gegen Reagentien 408. u. 593. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Gasarten 600.

Verhalten des Cyans gegen Reagentien 392. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 602. — Verhalten der Cyanwasserstoffsäure gegen Reagentien 387. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Gasarten 604. — Verhalten der Cyanmetalle gegen Reagentien 388. — Verhalten der Eisencyanürmetalle gegen Reagentien 393. — Verhalten der Eisencyanidmetalle gegen Reagentien 395. — Verhalten der Schwefelcyanwasserstoffsäure und der Schwefelcyanmetalle gegen Reagentien 396. — Verhalten der Knallsäure, Cyansäure und Cyanursäure gegen Reagentien 325.

Kupfer. Eigenschaften des Kupfers 425.

Verhalten des Kupferoxyduls in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 97. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 99. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 100.

Verhalten des Kupferoxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 100. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 103. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 103. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 104. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten; Untersuchung der durch Kupferoxyd vergifteten Stoffe 104. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 478. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen

Verbindungen 487. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 502. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 517. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 569. — Auffindung desselben in Mineralwässern 587.

Lithium. Eigenschaften des Lithiums 439.

Verhalten des Lithions in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 14. — Verhalten desselben in unauflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 16. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 15. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 17. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 558. u. 561. — Auffindung desselben in Mineralwässern 590.

Magnesium. Eigenschaften des Magnesiums 438.

Verhalten der Talkerde in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 35. — Verhalten derselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 38. — Verhalten derselben vor dem Löthrohr 39. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 39. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 40. — Auffindung derselben in einfachen löslichen Verbindungen 481. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 489. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 505. u. 507. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 518. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 553. u. 558. — Auffindung derselben in Mineralwässern 587.

Mangan. Eigenschaften des Mangans 434.

Verhalten des Manganoxyduls in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 57. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 60. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 60. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 61. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 61. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 480. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 488. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 503. u. 504. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 517. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 553. u. 554. — Auffindung desselben in Mineralwässern 587.

Verhalten des Manganoxyds gegen Reagentien 61. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 549.

Verhalten des Mangansuperoxyds gegen Reagentien 63. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 549.

Verhalten der Mangansäure in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 281. — Verhalten der mangansauern Verbindungen vor dem Löthrohr 282. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung der Mangansäure 282. — Verhalten der Mangansäure zu Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 283. — Auffindung der Mangansäure in zusammengesetzten Verbindungen 531. 533. u. 541.

Verhalten der Uebermangansäure in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 278. — Verhalten der übermangansauren Verbindungen vor dem Löthrohre 280. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung der Uebermangansäure 280. — Verhalten der Uebermangansäure zu Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 280. — Auffindung der Uebermangansäure in zusammengesetzten Verbindungen 533. u. 541.

Molybdän. Eigenschaften des Molybdäns 412.

Verhalten des Molybdänoxyduls in Auflösungen gegen Reagentien 162. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 163. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 164. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 532. und 534.

Verhalten des Molybdänoxyds in Auflösungen gegen Reagentien 165. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 166. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 166. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 532. und 534.

Verhalten der Molybdänsäure in Auflösungen gegen Reagentien 260. — Verhalten derselben vor dem Löthrohr 264. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 264. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 532. und 534.

Natrium. Eigenschaften des Natriums 439.

Verhalten des Natrons in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 10. — Verhalten desselben in unauflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 12. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 10. u. 627. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdekkung desselben 12. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 13. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 482. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 491. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 506. u. 539. — Auffindung desselben

in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 519. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 554. u. 561. — Auffindung desselben in Mineralwässern 590.

Nickel. Eigenschaften des Nickels 429.

Verhalten des Nickeloxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 72. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 74. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 74. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 74. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 74. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 480. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 488. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 503. 504. u. 536. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 517. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 567.

Verhalten des Nickelsuperoxyds gegen Reagentien 74. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 549.

Osmium. Eigenschaften des Osmiums 418.

Verhalten des Osmiumoxyduls gegen Reagentien 147.

Verhalten des Osmiumsesquioxyduls gegen Reagentien 147.

Verhalten des Osmiumoxyds und des Osmiumchlorids gegen Reagentien 148. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Auffindung desselben 150. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 535. u. 536.

Verhalten des Osmiumbioxyds oder der Osmiumsäure gegen Reagentien 283. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Auffindung desselben 285. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 285. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 535. u. 536.

Palladium. Eigenschaften des Palladiums 421.

Verhalten des Palladiumoxyduls und des Palladiumchlorürs in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 134. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 136. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 137. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 137. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 535.

Verhalten des Palladiumoxyds und des Palladiumchlorids gegen Reagentien 137.

Phosphor. Eigenschaften des Phosphors 402.

Verhalten der unterphosphorichten Säure und deren Verbindungen gegen Reagentien 232. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 233. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 548.

Verhalten der phosphorichten Säure und deren Verbindungen gegen Reagentien 228. — Verhalten derselben vor dem Löthrohr 231. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 231. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 548.

Verhalten der Phosphorsäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 217. — Verhalten derselben vor dem Löthrohr 227. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 228. — Auffindung derselben in einfachen löslichen Verbindungen 484. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 493. u. 495. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 512. u. 549. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 521. 526. u. 529. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 575. — Auffindung derselben in Mineralwässern 589.

Verhalten des Phosphorwasserstoffgases gegen Reagentien 595. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 599.

Verhalten der Phosphormetalle gegen Reagentien 403.

Platin. Eigenschaften des Platins 417.

Verhalten des Platinoxyduls und des Platinchlorürs in Auflösungen gegen Reagentien 127. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 129. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 129.

Verhalten des Platinoxyds und des Platinchlorids in Auflösungen gegen Reagentien 130. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 133. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 133. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 133. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 133. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 533.

Quecksilber. Eigenschaften des Quecksilbers 423.

Verhalten des Quecksilberoxyduls in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 113. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 116. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 116. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 117. — Auffindung desselben in einfachen lösli-

chen Verbindungen 478. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 487. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 501. u. 535. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 517.

Verhalten des Quecksilberoxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 117. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 121. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 121. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 121. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten; Untersuchung der durch Quecksilberverbindungen vergifteten Stoffe 121. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 479. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 487. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 501. u. 535. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 517.

Rhodium. Eigenschaften des Rhodiums 422.

Verhalten des Rhodiumoxyduls gegen Reagentien 138.

Verhalten des Rhodiumoxyds gegen Reagentien 138. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 140. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 535.

Sauerstoff. Eigenschaften des Sauerstoffs 398. u. 594. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 599.

Die Verbindungen des Sauerstoffs mit andern einfachen Körpern sind bei diesen zu suchen.

Schwefel. Eigenschaften des Schwefels 400.

Verhalten der unterschweflichten Säure und deren Verbindungen gegen Reagentien 188. — Verhalten der Verbindungen derselben vor dem Löthrohre 192. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 192. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 542. u. 544.

Verhalten der schweflichten Säure und deren Verbindungen gegen Reagentien 185. — Verhalten der Verbindungen derselben vor dem Löthrohr 188. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 188. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 542. u. 543. — Auffindung derselben in Mineralwässern 591. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Gasarten 602.

Verhalten der Unterschwefelsäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 182. — Verhalten der Verbindungen derselben vor dem Löthrohr 185. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur

Entdeckung derselben 185. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 542. u. 544.

Verhalten der Schwefelsäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 178. — Verhalten der Verbindungen derselben vor dem Löthrohr 181. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 182. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 182. — Auffindung derselben in einfachen löslichen Verbindungen 483. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 493. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 511. u. 514. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 521. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 580. — Auffindung derselben in Mineralwässern 583.

Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Reagentien 355. — Verhalten desselben gegen die Auflösungen der verschiedenen Metalloxyde 378. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 384. — Verhalten desselben gegen organische Substanzen 384. — Auffindung desselben in Mineralwässern 584. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 602.

Verhalten der Schwefelmetalle gegen Reagentien 357. — Verhalten der zusammengesetzten Schwefelmetalle (Schwefelsalze) gegen Reagentien 368. — Verhalten der Schwefelmetalle vor dem Löthrohr 381. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 384. — Auffindung derselben in einfachen löslichen Verbindungen 483. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 491. u. 492. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 510. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 520. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 580. — Auffindung derselben in Mineralwässern 584.

Selen. Eigenschaften des Selens 401.

Verhalten der selenichten Säure und deren Verbindungen gegen Reagentien 195. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 198. u. 627. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 198. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 532. u. 535.

Verhalten der Selensäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 192. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 195. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 195. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 531. 535. u. 541.

Verhalten des Selenwasserstoffs gegen Reagentien 385. — Auffindung desselben in Gasarten 602.

Verhalten der Selenmetalle gegen Reagentien 385. — Verhalten derselben vor dem Löthrohr 385. 608. u. 613. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 386.

Silber. Eigenschaften des Silbers 425.

Verhalten des Silberoxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 109. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 113. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 113. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 113. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 113. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 478. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 487. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 502. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 517.

Stickstoff. Eigenschaften des Stickstoffs 399. u. 596. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 601.

Verhalten des Stickstoffoxyduls gegen Reagentien 205. u. 596. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 601.

Verhalten des Stickstoffoxyds gegen Reagentien 205. u. 596. — Verhalten desselben in zusammengesetzten Gasarten 600. — Verhalten der Verbindungen desselben gegen Reagentien 205.

Verhalten der salpetrichten Säure und deren Verbindungen gegen Reagentien 203. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 204. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 542. u. 545.

Verhalten der Salpetersäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 198. — Verhalten derselben vor dem Löthrohr 202. und 611. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 202. — Auffindung derselben in einfachen löslichen Verbindungen 484. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 491. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 514. 542. u. 545. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 521. — Auffindung derselben in Mineralwässern 584.

Verhalten des Ammoniaks in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 17. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 20. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 20. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 21. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 482. — Auffindung desselben in

einfachen unlöslichen Verbindungen 491. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 510. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 519. — Auffindung desselben in Mineralwässern 590. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 604.

Verhalten des Cyans gegen Reagentien 392. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 602. — Verhalten der Cyanwasserstoffsäure gegen Reagentien 387. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Gasarten 604. — Verhalten der Cyanmetalle gegen Reagentien 388. — Verhalten der Eisencyanürmetalle gegen Reagentien 393. — Verhalten der Eisencyanidmetalle gegen Reagentien 395. — Verhalten der Schwefelcyanwasserstoffsäure und der Schwefelcyanmetalle gegen Reagentien 396. — Verhalten der Knallsäure, Cyansäure und Cyanursäure gegen Reagentien 325.

Strontium. Eigenschaften des Strontiums 439.

Verhalten der Strontianerde in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 26. — Verhalten derselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 29. — Verhalten derselben vor dem Löthrohr 29. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Erkennung derselben 30. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 30. — Auffindung derselben in einfachen löslichen Verbindungen 481. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 489. u. 495. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 505. und 506. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 517. u. 518. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 562. — Auffindung derselben in Mineralwässern 589.

Tantal. Eigenschaften des Tantals 410.

Verhalten der Tantalsäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 244. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 246. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 246. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 531. u. 538. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 574.

Tellur. Eigenschaften des Tellurs 410.

Verhalten des Telluroxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 174. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 176. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 176. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdekkung desselben 177. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 532. u. 534.

Verhalten des Tellurwasserstoffs gegen Reagentien 387. — Auffindung desselben in Gasarten 602.

Verhalten der Tellurmetalle gegen Reagentien 387. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 387.

Thorium. Eigenschaften des Thoriums 436.

Verhalten der Thorerde in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 47. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 49. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 537. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 564.

Titan. Eigenschaften des Titans 414.

Verhalten der Titansäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 246. — Verhalten der Verbindungen derselben vor dem Löthrohr 252. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 253. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 254. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 531. u. 537. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 573.

Uran. Eigenschaften des Urans 426.

Verhalten des Uranoxyduls in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 92. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 94. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 94. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 94. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 536.

Verhalten des Uranoxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 94. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 96. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 96. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 96. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 97. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 536. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 568.

Vanadin. Eigenschaften des Vanadins 413.

Verhalten des Vanadinsuboxyds gegen Reagentien 168.

Verhalten des Vanadinoxyds in Auflösungen gegen Reagentien 168. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 170. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 533.

Verhalten der Vanadinsäure in Auflösungen gegen Reagentien 267. — Verhalten derselben vor dem Löthrohr 271. — Anfüh-

rung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 272. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 531. 533. u. 549.

Wasserstoff. Eigenschaften des Wasserstoffs 399. und 594. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 600.

Auffindung des Wassers in Verbindungen 472. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 551.

Verhalten des Ammoniaks in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 17. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 20. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 20. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 21. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 482. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 491. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 510. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 519. — Auffindung desselben in Mineralwässern 590. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 604.

Die Verbindungen des Wasserstoffs mit andern einfachen Körpern sind bei diesen zu suchen.

Wismuth. Eigenschaften des Wismuths 427.

Verhalten des Wismuthoxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 89. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 91. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 91. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 92. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 92. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 478. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 487. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 501. 502. u. 535. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 517.

Wolfram. Eigenschaften des Wolframs 412.

Verhalten des Wolframoxyds gegen Reagentien 167. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 167.

Verhalten der Wolframsäure in Auflösungen gegen Reagentien 264. — Verhalten derselben vor dem Löthrohr 267. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 267. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 531.

Yttrium. Eigenschaften des Yttriums 436.

Verhalten der Yttererde in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 49. — Verhalten derselben in unlöslichen Verbindungen

gegen Reagentien 50. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 50. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 51. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 51. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 537. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 564.

Zink. Eigenschaften des Zinks 431.

Verhalten des Zinkoxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 64. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 66. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 66. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 67. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 67. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 480. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 488. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 503. 504. u. 536. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 517. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 567. — Auffindung desselben in Mineralwässern 587.

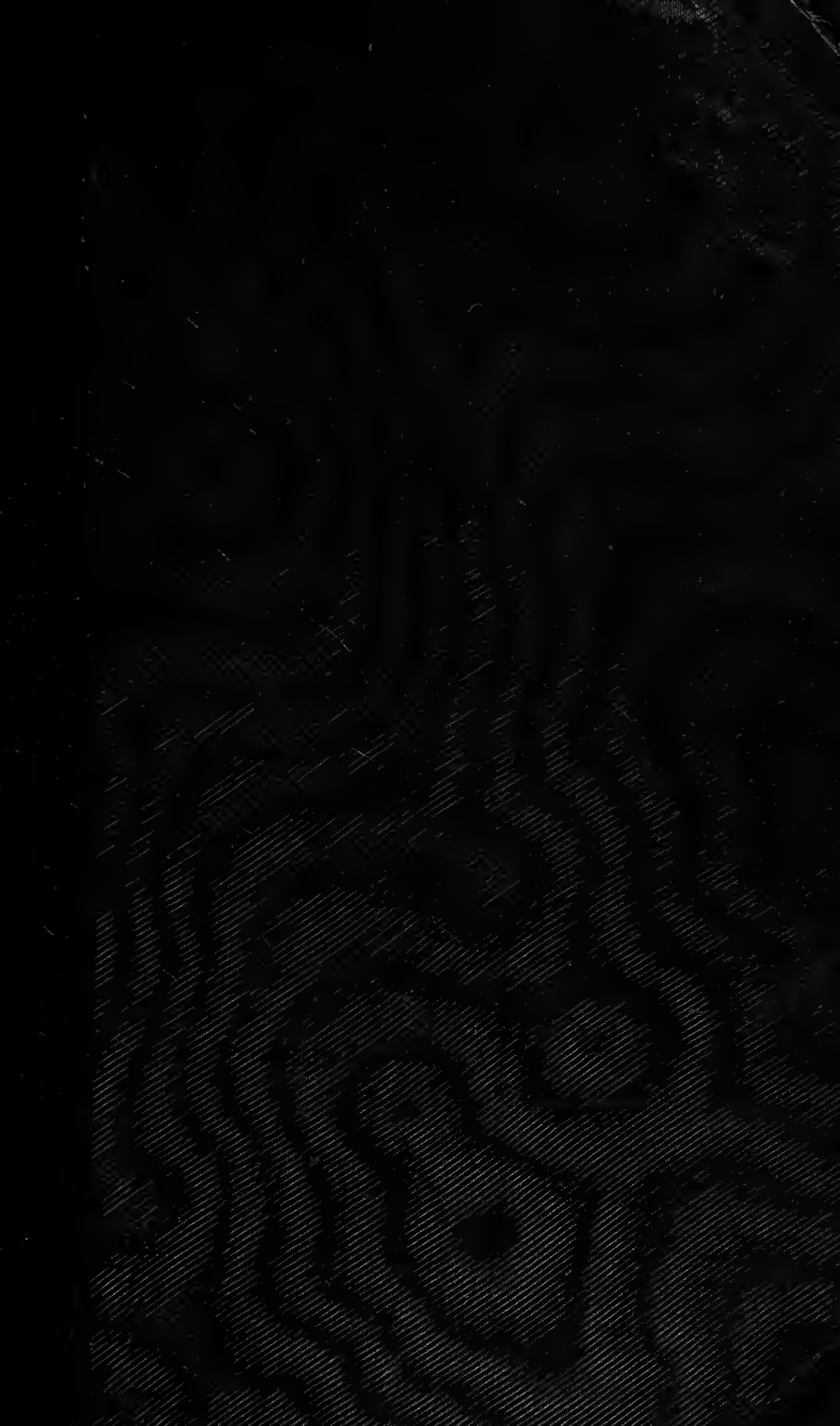
Zinn. Eigenschaften des Zinnes 413.

Verhalten des Zinnoxyduls in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 153. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 155. — Verhalten desselben vor dem Löthrohr 156. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 156. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 156. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 479. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 487. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 499. u. 533. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 516.

Verhalten des Zinnoxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 156. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 158. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 159. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 159. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 159. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 479. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 487. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 499. 500. und 533. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 516. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 569.

Zir-

Zirconium. Eigenschaften des Zirconiums 432.

Verhalten der Zirconerde in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 54. — Verhalten derselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 55. — Verhalten derselben vor dem Löthrohr 55. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 56. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 56. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 537. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 566.

Gedruckt bei Aug. Wilh. Schade in Berlin.